

Funktionale langfaserverstärkte Glasmatrixkomposite

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Beate Fankhänel

geboren am 03. Februar 1971 in Blankenburg (Harz)

Gutachter: Prof. Dr. Eberhard Müller, TU BA Freiberg

Prof. Dr. Günther Frischat, TU Clausthal

Prof. Dr. Wolfram Beier, SCHOTT GLAS Mainz

Tag der Verleihung: 03. November 2006

D a n k s a g u n g

Ich möchte allen, die mich bei der Anfertigung der vorliegenden Dissertation unterstützt haben, danken. Mein besonderer Dank gilt dabei Prof. Dr. Eberhard Müller für die fachliche Betreuung dieser Arbeit, seine wertvollen Hinweise und die fachlichen Diskussionen.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Keramische Werkstoffe für ihre stete Hilfsbereitschaft und das überaus angenehme Arbeitsklima, insbesondere meiner Kollegin Rosemarie Dittrich, die mich immer gern an ihrem umfangreichen Wissen teilhaben ließ.

Ebenfalls danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Winfried Siegel, Herrn Torsten Fankhänel und Frau Ulrike Mosler für die sehr gute Zusammenarbeit im SPP der DFG und für die Unterstützung bei der Messung der elektrischen Kenngrößen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Frau Prof. Dr. Dr. Dagmar Hülsenberg, Herrn Prof. Dr. Günter Marx und seiner Mitarbeiterin Frau Dr. Kathrin Weise für die anregenden Diskussionen und die Unterstützung bei der Bearbeitung des DFG-Paketantrags. Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung beider Projekte.

Ebenso möchte ich mich bei Herr Dr. Hartmut Baum und Frau Brigitte Bleiber für ihre immerwährende Hilfe bei der elektronenmikroskopischen Auswertung meiner Proben bedanken.

Den Herren Prof. Dr. Günther Frischat und Prof. Dr. Wolfram Beier danke ich für ihre Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit.

Funktionale langfaserverstärkte Glasmatrixkomposite

Beate Fankhänel

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	iv
Tabellenverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vi
1 Einleitung	1
I Vorbetrachtungen	5
2 Faserverstärkte Gläser und Glaskeramiken	5
2.1 Herstellung	6
2.2 Verstärkungsmechanismen	8
2.3 Struktur und Eigenschaften	10
3 Schadensdiagnostik in faserverstärkten Bauteilen	15
3.1 Generelle Möglichkeiten der Selbstdiagnostik	15
3.2 Selbstdiagnostik von Kompositen mit duktiler Matrix	17
3.3 Versuche zur Bauteilüberwachung von Verbunden mit spröder Matrix .	18
4 Transluzente faserverstärkte Gläser	21
4.1 Anreiz und werkstoffseitige Voraussetzungen	21
4.2 Stand der Wissenschaft	22
4.3 Optische Eigenschaften von Gläsern	24
5 Verwendete Materialien	29
5.1 Borosilicatglas	30
5.1.1 Struktur	30
5.1.2 Elektrische Eigenschaften	31
5.1.3 Eigenschaften des Duran®-Glas	32
5.2 Siliciumcarbidfasern	33
5.2.1 Herstellung und Struktur	33
5.2.2 Für die Arbeit relevante Eigenschaften	35

5.2.3	Konkrete Eigenschaften der verwendeten Tyranno® Siliciumcarbidfasern	37
5.3	Glasfasern	38
5.3.1	Herstellung und strukturelle Besonderheiten	38
5.3.2	Glasfasern als Verstärkungsmaterial	39
5.3.3	Eigenschaften der verwendeten Quarzglasfasern	40
5.4	Besonderheiten an der Faser/Matrix-Grenzfläche	42
II	Arbeiten zur Selbstdiagnostik SiC-faserverstärkter Gläser	49
6	Voruntersuchungen	49
6.1	Voruntersuchungen an SiC-Fasern	49
6.2	Elektrisches Verhalten der Ausgangsproben	52
7	Schadensdiagnostik bei mechanischer Beanspruchung	57
7.1	Biegebruchversuche	57
7.1.1	Ergebnisse bei einfacher Probenkontaktierung	57
7.1.2	Einsatz der Grauwertkorrelation	61
7.1.3	Mehrfachkontaktierung zur Ortsauflösung der Probenschädigung	64
7.2	Druckbelastung	68
8	Ausnutzung der Temperaturempfindlichkeit	73
8.1	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands	73
8.2	Anwendung bei lokaler Probenerwärmung	75
III	Untersuchungen zur Entwicklung eines transluzenten faserverstärkten Glases	81
9	Ausgangsuntersuchungen	81
9.1	Verbundprobenherstellung und Faserbeschichtung	81
9.2	Charakterisierung der beschichteten Fasern	84
9.2.1	Bornitridbeschichtung	84
9.2.2	Oxidische Schichten	89

10 Charakterisierung der Verbundkörper	93
10.1 System belCoTex®-Faser/Duran®-Glas	93
10.1.1 unbeschichtete Fasern	93
10.1.2 TiO_2 - und SnO_2 -beschichtete Fasern	98
10.1.3 BN-beschichtete Fasern	102
10.2 System Quartzel®-Faser/Duran®-Glas	106
 IV Schlussbetrachtungen	 111
 11 Zusammenfassung	 111
 12 Ausblick	 117
 Literatur	 ix

Abkürzungen und Symbole

Symbol / Abkürzung	Bedeutung	Einheit
A	Querschnittsfläche	mm^2
c, c_0	Phasengeschwindigkeit des Lichts in der Materie, im Vakuum	m/s
CVD	Chemical Vapour Deposition	
d	Durchmesser	mm
$E, (E_m, E_f, E_c)$	Elastizitätsmodul (m ...Matrix, f ...Fasern, c ...Komposit)	GPa
IKW	Institut für Keramische Werkstoffe	
LAS-Glaskeramik	Lithiumaluminosilicat-Glaskeramik	
l	Länge	mm
n	Brechungsindex (n_d für $\lambda = 587,6 \text{ nm}$; n_D für $\lambda = 589,3 \text{ nm}$)	
R	elektrischer Widerstand	Ω
R_K	Kontaktwiderstand	Ω
\Re	Reflexionsvermögen	
T_g	Transformationstemperatur des Glases	$^{\circ}C$
$v, (v_m, v_f)$	Volumenanteil (m ...Matrix, f ...Fasern)	
$\alpha, (\alpha_m, \alpha_f)$	linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (m ...Matrix, f ...Fasern)	K^{-1}
$\varepsilon, \varepsilon'$	Einfallswinkel, Brechungswinkel des Lichts	deg
κ	spezifische elektrische Leitfähigkeit	$\Omega^{-1}cm^{-1}$
λ	Wellenlänge	nm
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand	Ωcm
σ_z	Zugfestigkeit	GPa
σ_b	Biegefestigkeit	MPa

Tabellenverzeichnis

1	Eigenschaften verschiedener Verbundwerkstoffe	12
2	Zusammensetzung typischer Borosilicatgläser	30
3	Eigenschaften des Duran®-Glases	32
4	Chemische Zusammensetzung verschiedener <i>SiC</i> -Fasertypen	35
5	Eigenschaften verschiedener <i>SiC</i> -Fasertypen	35
6	Eigenschaften der verwendeten <i>SiC</i> -Fasern	38
7	Eigenschaften der verwendeten Quarzglasfasern	41
8	Vergleich der spezifischen elektrischen Widerstände	54
9	Mechanische Eigenschaften der verwendeten Glasfasern	92
10	Mechanische Eigenschaften des mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Glases	96
11	Mechanische Eigenschaften der mit oxidbeschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser	101
12	Mechanische Eigenschaften der mit <i>BN</i> -beschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser	106
13	Mechanische Eigenschaften der mit Quartzel®-Fasern verstärkten Duran®- Gläser	109

Abbildungsverzeichnis

1	Herstellung faserverstärkter Gläser nach der „slurry infiltration“-Methode	7
2	Idealisiertes Spannungs-Dehnungs Diagramm	9
3	Schematische Darstellung der Verstärkungsmechanismen	10
4	Transmissionsspektrum eines handelsüblichen Flachglases aus [Sch88] .	26
5	Herstellung von Siliciumcarbidfasern über das Schmelzspinnverfahren .	34
6	Schematische Darstellung der Kohlenstoffschicht an der <i>SiC</i> -Faser/Glas- matrix-Grenzfläche	43
7	Vier-Stufen-Model nach HÄHNEL [Häh96] zur Bildung einer Zwischen- schicht in <i>SiC</i> -faserverstärkten Gläsern	46
8	Einzelfaserzugfestigkeit und spezifischer elektrischer Widerstand der <i>SiC</i> - Fasern in Abhängigkeit von der Temperaturvorbehandlung	50
9	Röntgendiffraktogramme der thermisch behandelten <i>SiC</i> -Fasern	51
10	Oberfläche einer Tyranno® <i>SiC</i> -Faser	52
11	Querschnittsfläche eines <i>SiC</i> -endlosfaserverstärkten Glases der Schott AG	53
12	Schema zur Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes eines <i>SiC</i> -Faser/Glas-Verbundes	55
13	Spezifischer elektrischer Widerstand von <i>SiC</i> -faserverstärktem Glas in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur	56
14	Einfache Probenkontaktierung für die Zweikontaktmessung	58
15	Kraft-Weg-Kurve und elektrischer Widerstand während einer 3-Punkt- Biegung	59
16	Kraft-Weg-Kurve und elektrischer Widerstand während einer zyklischen 3-Punkt-Biegung	60
17	Kraft-Weg-Kurve und elektrischer Widerstand der Probe aus Abbildung 15 vor dem makroskopischen Bauteilversagen	61
18	Kraft-Weg-Kurve und elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Belastungsdauer	62
19	Ergebnis der Grauwertkorrelation für die Probe aus Abb. 18 nach einer Belastungsdauer von 258 s	63
20	Biegelinien für den unteren Probenrand berechnet bis zum makroskopi- schen Bauteilversagen	64
21	Schema einer Mehrfachkontaktierung der Biegebruchstäbe	65

22	Relativer elektrischer Widerstand verschiedener Probenbereiche während einer 3-Punkt-Biegebelastung I	66
23	Relativer elektrischer Widerstand verschiedener Probenbereiche während einer 3-Punkt-Biegebelastung II	67
24	Änderung des elektrischen Widerstands unter Druckbelastung und schematische Darstellung des Messprinzips	69
25	Änderung des elektrischen Widerstands eines oberflächennahen Bereichs unter zyklischer Druckbelastung	70
26	Änderung des elektrischen Widerstands zweier oberflächennaher Bereiche unter zyklischer Druckbelastung	71
27	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der <i>SiC</i> -Fasern .	74
28	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands <i>SiC</i> -faserverstärkter Gläser	75
29	Messanordnung zur Ortsauflösung einer Temperaturbelastung	77
30	Ergebnis einer online-Messung des elektrischen Widerstands bei lokaler Erwärmung eines Modellprobekörpers	78
31	Temperatur-Zeit-Regime der Verbundprobenherstellung in der Heißpresse im Vergleich zum Gasdrucksinterofen	83
32	Oberfläche und Querschliff einer mit <i>BN</i> beschichteten belCoTex®-Faser	85
33	Oberfläche einer mit <i>BN</i> beschichteten Quartzel®-Faser	86
34	Mechanische Kennwerte <i>BN</i> beschichteter belCoTex®-Fasern im Vergleich zur Originalfaser	87
35	Mechanische Eigenschaften der Quartzel®-Fasern	88
36	Ergebnis der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Quartzel®-Fasern	89
37	Oberflächen der mit <i>TiO₂</i> bzw. <i>SnO₂</i> beschichteten belCoTex®-Fasern	90
38	Mechanische Kennwerte <i>SnO₂</i> - und <i>TiO₂</i> -beschichteter Fasern	92
39	Beispiel eines mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Glases	94
40	Transmission der mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde	95
41	Bruchflächen der mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser	96
42	Biegebruchverhalten der aus mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde	97

43	Beispiele von mit Oxiden beschichteten belCoTex®-Fasern verstärkter Duran®-Gläser	99
44	Biegebruchverhalten der aus mit oxidbeschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde	100
45	Mit <i>BN</i> -beschichteten belCoTex®-Fasern verstärktes Duran®-Glas - Verdichtung im Gasdrucksinterofen	102
46	Mit <i>BN</i> -beschichteten belCoTex®-Fasern verstärktes Duran®-Glas - Verdichtung in der Heißpresse	103
47	Transmission eines mit <i>BN</i> -beschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbundes	104
48	Biegebruchverhalten der aus mit <i>BN</i> beschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde	105
49	Bruchflächen der mit <i>BN</i> -beschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser	105
50	Mit unbeschichteten Quartzel®-Fasern verstärktes Duran®-Glas	107
51	Ergebnis der röntgendiffraktometrischen Untersuchung eines mit unbeschichteten Quartzel®-Fasern hergestellten Verbundes	108
52	Mit <i>BN</i> -beschichteten Quartzel®-Fasern verstärktes Duran®-Glas . . .	109
53	Biegebruchverhalten der mit Quartzel®-Fasern hergestellten Verbunde .	110
54	Bruchflächen der mit Quartzel®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser . . .	110

1 Einleitung

Ende der 40er Jahre des letzten Jahrhunderts begann die Entwicklung der so genannten hochfesten Verbundwerkstoffe. Diese Entwicklung hatte zum Ziel, die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs im Vergleich zum Matrixwerkstoff zu verbessern bzw. den Gegebenheiten wunschgemäß anzupassen. Hierzu fanden bis zum heutigen Zeitpunkt Vertreter aller Werkstoffgruppen (anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, Metalle, Polymere) sowohl als Matrixmaterial als auch als Verstärkungskomponente Verwendung.

Da Verbundwerkstoffe oft die Vorzüge der Ausgangsmaterialien in sich vereinen können und so Gestaltungsmöglichkeiten erlauben, die mit konventionellen Werkstoffen nicht realisierbar sind, gewinnen sie immer mehr an Bedeutung. So ist es beispielsweise möglich, durch gezieltes Verändern von Art und Menge der verwendeten Verstärkungskomponente, der chemischen Zusammensetzung der Matrix sowie der Herstellungsparameter aber auch über eine bewusste Einstellung der Grenzflächen zwischen Verstärkungskomponente und Matrix, die Eigenschaften des Verbundwerkstoffes in weiten Grenzen zu variieren und theoretisch maßgeschneiderte Werkstoffe herzustellen.

Eine bedeutende Rolle bei den Verbundwerkstoffen spielen solche mit Faserverstärkung. Auch hier können alle Werkstoffgruppen als Matrix oder Verstärkungsfaser eingesetzt werden. Demzufolge gibt es bei der Kombination nahezu unbegrenzte Möglichkeiten. Als sinnvolle Kombinationen haben sich vor allem jene durchgesetzt, bei denen einer duktilen Matrix zur Erhöhung der Festigkeit bzw. des E-Moduls Fasern mit einem größeren E-Modul als der der Matrix zugesetzt werden (z.B. glas- oder kohlenstofffaserverstärkte Polymere) oder solche bei denen in eine spröde Matrix zur Verbesserung der Bruchzähigkeit bzw. zur Verhinderung eines Sprödbruchs Fasern mit einer im Vergleich zur Matrix höheren Bruchdehnung eingebaut werden (inverse Komposite). Der letzteren Gruppe, zu der alle faserverstärkten Keramiken, Gläser und Glaskeramiken gehören, soll im Rahmen dieser Arbeit verstärkte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Dank der positiven Eigenschaften vieler faserverstärkter Keramiken und Gläser, wie

- geringe Dichte
- Hochtemperaturbeständigkeit
- geringe thermische Ausdehnung und damit verbundene gute Thermoschockbeständigkeit
- sehr gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber vielen chemischen Reagenzien

- außergewöhnliche mechanische Festigkeit, bei verminderter Sprödigkeit, gegenüber monolithischer Keramik

bieten sie eine große Einsatzbreite. So finden sie u. a. als Bauteile im Gasturbinenbau in temperaturkritischen Bereichen, im Ofenbau (Kühlsystem), als Wärmetauscher, als Brennstäbe, als Gasfilter, in der Sicherheitstechnik (Tresorbau, Personen- und Fahrzeugschutz), im Pumpenbau (Lager, Dichtungen) sowie in der Luft- und Raumfahrt Verwendung. Da ihre Herstellungskosten aber im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Werkstoffen immer noch sehr hoch sind, sind sie vor allem für solche Bereiche attraktiv, wo eine große Zuverlässigkeit und eine lange Lebensdauer gefragt sind. [Wes96, Bei93]

Eine weitere Steigerung ihrer Attraktivität ist vor allem durch eine zusätzliche, die bereits vorhandenen positiven Eigenschaften ergänzende, Funktionalisierung denkbar. In diesem Zusammenhang gewinnt die online Überwachung von Bauteilen aus Faserverbundwerkstoffen zur möglichst vollständigen Ausnutzung ihrer Bauteillebensdauer in der heutigen Zeit immer weiter an Bedeutung. Vor allem in sicherheitskritischen Bereichen, wie der Luftfahrt, ist die Verfügbarkeit von Methoden der Selbstdiagnose des Ermüdungsverhaltens bis zum Bruch wünschenswert. Eine solche Bauteilüberwachung, die kontinuierlich und zerstörungsfrei die mechanische Belastung des Bauteils misst, könnte z. B. durch in das Bauteil integrierte Sensoren realisiert werden.

So gibt es neben dem Einbau von Verstärkungsfasern seit einigen Jahren auch Untersuchungen zum Einsatz von Funktionsfasern. Im Gegensatz zu den Verstärkungsfasern sollen sie in erster Linie eine zusätzliche sensorische oder aktorische Funktion im Verbundwerkstoff ausführen. Diese Entwicklung hat sich bisher im wesentlichen auf die Herstellung und den Einbau von $Pb(Zr, Ti)O_3$ -Fasern und deren piezoelektrische Eigenschaften konzentriert. Mit ihrer Hilfe sollen sogenannte Multifunktionswerkstoffe entstehen, die idealerweise durch die Kombination von Sensorik und Aktorik auf Veränderungen im oder am Werkstück reagieren können. Da solche Funktionsfasern aber immer noch eine vergleichsweise geringe mechanische Belastbarkeit aufweisen, können sie keinerlei Verstärkungsfunktionen übernehmen. Deshalb wird in verstärktem Maße versucht, bereits im Bauteil vorhandene Verstärkungselemente zusätzlich als Sensoren zu nutzen.

Als solche Widerstandssensoren für die Analyse des Schädigungszustandes eignen sich vor allem Komposite, deren Verstärkungselemente im Gegensatz zur Matrix elektrisch leitend sind. In erster Linie handelt es sich dabei um kohlenstofffaserverstärkte Polymere [Xu96, Tod95b, Pfe95, Chu98, Wit94]. Bei dieser Werkstoffgruppe wird vor allem davon ausgegangen, dass das erste Werkstoffversagen aufgrund der „weichen“ Matrix direkt von den spröderen Verstärkungsfasern bestimmt wird. Neben faserverstärkten

Kunststoffen spielen auch, wie bereits erwähnt, faserverstärkte Keramiken auf der Basis von Siliciumcarbid und Kohlenstoff als Verbundwerkstoffe eine zunehmende Rolle. Über elektrische Eigenschaften dieser Systeme ist aber bis zum heutigen Zeitpunkt erst relativ wenig bekannt. Dennoch ist auch bei diesen Kompositen eine integrierte Bauteilüberwachung und Selbstdiagnose wie im Fall der kohlenstofffaserverstärkten Polymere denkbar. Allerdings sind zu diesem Thema bisher nur sehr wenige Veröffentlichungen geläufig.

Des Weiteren könnte der Anreiz faserverstärkte Gläser einzusetzen erhöht und deren Umfang an Anwendungsgebieten erweitert werden, wenn diese nach dem Einbau der Verstärkungsfasern die optischen Eigenschaften des Matrixglases weitgehend beibehalten würden. Diese Komposite könnten neue Anwendungen in der Architektur oder im wissenschaftlichen Gerätebau (Überwachungsfenster, Sensoren) erschließen und mit ihrer gewonnenen Doppelfunktion (verbesserte mechanische Stabilität im Vergleich zum unverstärkten Glas bei gleichzeitigem Erhalt der optischen Transluzenz) einen funktionalen Werkstoff der Zukunft liefern. Da es in dieser Richtung noch keine konkreten Untersuchungen über die Machbarkeit gibt, ist hiermit ein völlig neuer Forschungsschwerpunkt gegeben.

Mit der vorliegenden Arbeit werden nun am Beispiel langfaserverstärkter Gläser zwei Wege vorgestellt, eine Funktionalisierung des Verbundwerkstoffs zu erreichen, ohne seine ursprünglichen erwünschten Eigenschaften zu verlieren.

Zum einen werden Untersuchungen zur Selbstdiagnostik endlosfaserverstärkter Verbunde mit spröder Matrix erläutert. Hierbei kamen siliciumcarbidfaserverstärkte Gläser zum Einsatz. Die Verstärkungsfasern dienen in diesem Fall *gleichzeitig* unter Ausnutzung ihrer elektrischen Leitfähigkeit als Sensoren für die Materialschädigung und die Temperatur. Sie wurden also funktionalisiert und konnten so die Trennung zwischen Verstärkungs- und Funktionsfasern überwinden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, wie es möglich ist, durch eine gezielte Änderung des Verstärkungsmaterials einen für Licht undurchlässigen Verbundwerkstoff in einen transluzenten Komposit zu verwandeln. Die bis jetzt existierenden Verbundwerkstoffe auf Glasbasis sind entweder aufgrund des Einsatzes von *SiC*- oder *C*-Fasern und/oder der üblicherweise an der Faser/Matrix-Grenzfläche vorhandenen Gleitschicht aus Kohlenstoff opak. Aus diesem Grund wurde bewusst auf diese bei der Glasverstärkung üblichen Fasern verzichtet und mit optisch transparenten und in ihrem Brechungsindex dem Matrixglas ähnlichen Fasern gearbeitet. Als Herausforderung musste nach einer den neuen optischen Anforderungen gewachsenen Faser/Matrix-Zwischenschicht gesucht werden, um typische Verstärkungsmechanismen und die damit verbundenen günstigen mechanischen Eigenschaften zu erhalten. In den vorgestellten Ergebnissen

wird der Einfluss der Faserbeschichtungen auf die mechanischen und optischen Eigenschaften der Verbunde erörtert.

Die vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen zweier von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderter Projekte gewonnen. Dabei handelt es sich konkret um ein am Insitut für Keramische Werkstoffe in Zusammenarbeit mit dem Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg bearbeitetes Projekt im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Wechselbeziehungen zwischen elektronischen und mechanischen Eigenschaften keramischer Multifunktionswerkstoffe“ sowie um ein ebenfalls am Insitut für Keramische Werkstoffe der TU Bergakademie Freiberg bearbeitetes Teilprojekt innerhalb eines Paketantrags mit dem Titel „Transluzente oxidische, faserverstärkte Glaskomposit-Werkstoffe“, welcher gemeinsam mit den Technischen Universitäten in Chemnitz und Ilmenau verwirklicht wurde.

Teil I

Vorbetrachtungen

2 Faserverstärkte Gläser und Glaskeramiken

Im Rahmen der Verbundwerkstoffentwicklung werden seit Beginn der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts faserverstärkte Gläser und Glaskeramiken hergestellt und erforscht. Bei diesem System handelt es sich im Allgemeinen um eine Matrix, in die Fasern mit einer im Vergleich zum Matrixwerkstoff höheren Bruchdehnung eingebaut werden. Zunächst kamen Kohlenstofflangfasern als Verstärkungskomponente zum Einsatz. Mit diesen konnten vielen Umwelteinflüssen gegenüber stabile Komposite mit einer geringen Dichte, einer exzellenten Festigkeit und einem einmaligen Verschleißwiderstand hergestellt werden [Ram95]. Allerdings neigten die eingesetzten Kohlenstofffasern bei Temperaturen ab ca. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Oxidation und verschlechterten somit drastisch die mechanischen Eigenschaften des Verbundes. Aus diesem Grund wurde begonnen, die zwar teureren aber thermisch wesentlich stabileren *SiC*-Fasern einzusetzen. Auch hier bewirkte die Einlagerung von Endlosfasern in die Glasmatrix eine deutliche Erhöhung der Festigkeit, der Steifigkeit und der Bruchzähigkeit im Vergleich zum unverstärkten Glas [Spa89, Mei90, Bei93].

Man kann also feststellen, dass die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften eines Glases oder einer Glaskeramik durch eine Faserverstärkung zu bemerkenswerten Werkstoffen mit einer hochinteressanten Kombination von Kennwerten (geringe Dichte, hohe Bruchzähigkeit, Heißgasbeständigkeit, geringe thermische Ausdehnung, hoher E-Modul, etc.) führt. Daraus ableitend ergeben sich viele Einsatzfelder für diese Werkstoffgruppe. Einige Ideen dazu wurden [Hei95] entnommen:

- Asbestersatz beim Heißglashandling in der Glasproduktion (Einsatz bei Greifern, Schiebern und Transporteinrichtungen) - wird bereits realisiert
- Einsatz als Spezialwerkzeuge in thermisch belasteter Umgebung (z. B. in der Aluminiumindustrie aufgrund der äußerst geringfügigen Benetzung durch die Aluminiumschmelze) - wird bereits realisiert
- Sicherheitstechnik (Einsatz als Füllung von schusssicherer Kleidung im Personenschutz, im Tresorbau) - in der Erprobungsphase
- Pumpenbau (Einsatz als Lager aufgrund des sehr guten Verschleißverhaltens)

- Feinmechanik, Optik (Einsatz als Spiegelträger)
- Aerospace (Bauteile mit Glaskeramik)

2.1 Herstellung

Bei der Herstellung faserverstärkter Gläser und Glaskeramiken können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Das am weitesten verbreitete Verfahren ist die „slurry infiltration“ (Schlickerinfiltrationsmethode) mit anschließendem Heißpressen. Dieses Verfahren wurde in den 80er Jahre von Prewo [Pre86] entwickelt. Dabei werden die entschlichteten Faserbündel durch ein Schlickerbad, welches Glaspulver und einen organischen Binder enthält, gezogen und so mit dem Glaspulver infiltriert. Die infiltrierten Faserbündel werden auf prismatisch geformte Trommeln gewickelt, so dass breite Bänder entstehen, und getrocknet. Anschließend werden Platten zurechtgeschnitten und gestapelt. Aus diesen Stapeln wird der Binder ausgebrannt und die erhaltenen Vorformen werden bei Temperaturen um die 1000 °C und einem Druck von 5-10 MPa heißgepresst. Auf diese Art und Weise ist es möglich, sowohl unidirektional als auch 0-90 ° oder 0-45-90 ° faserverstärktes Glas herzustellen. Eine Variante ist, die Fasern auf wieder zu entfernende Kerne aufzuwickeln, um so Rundscheiben herzustellen. Da das Glas während des Heißpressvorganges in einem niedrig viskosen Zustand vorliegt, sind die fertigen Komposite nahezu porenfrei. In Abbildung 1 ist das Verfahren schematisch dargestellt. Die Komposite können abschließend noch einmal einer Wärmebehandlung unterzogen (z. B. um eine Keramisierung der Glasmatrix zu erreichen) und in die benötigte Form geschnitten werden.

Eine Weiterführung dieses Verfahrens ist die Verwendung eines metallorganischen Sol-Gel-Zusatzes als Binder in der Suspension. Das Besondere an diesem von der Schott AG patentierten Verfahren ist, dass sich dieser Sol-Gel-Zusatz beim Trocknen und Heißpressen in anorganisches Material umwandelt und so in einen Glasbestandteil übergeht. Damit bietet sich die Möglichkeit, die Zusammensetzung der Glasmatrix zu modifizieren und die Bindung zwischen Faser und Matrix definiert einzustellen. Zusätzlich kann der Schritt des Binderausbrennens entfallen. [Bei93]

Zur Herstellung komplexerer Formen eignet sich die Methode des „matrix transfer moulding“. Bei diesem Verfahren wird z. B. ein Fasergewebe auf einen Dorn gewickelt. Dieser wird in eine Pressform gebracht, welche mit Glaspulver aufgefüllt wird. Anschließend wird durch eine entsprechende Temperaturerhöhung und einen ausreichend großen Druck das verflüssigte Glas in die Poren des Fasergewebes gepresst. Obwohl dieser Prozess eine große Flexibilität hinsichtlich der Formen des fertigen Komposites bietet, ist er aufgrund der extrem hohen Temperaturen, welche zu vermehrten Faser/Matrix-

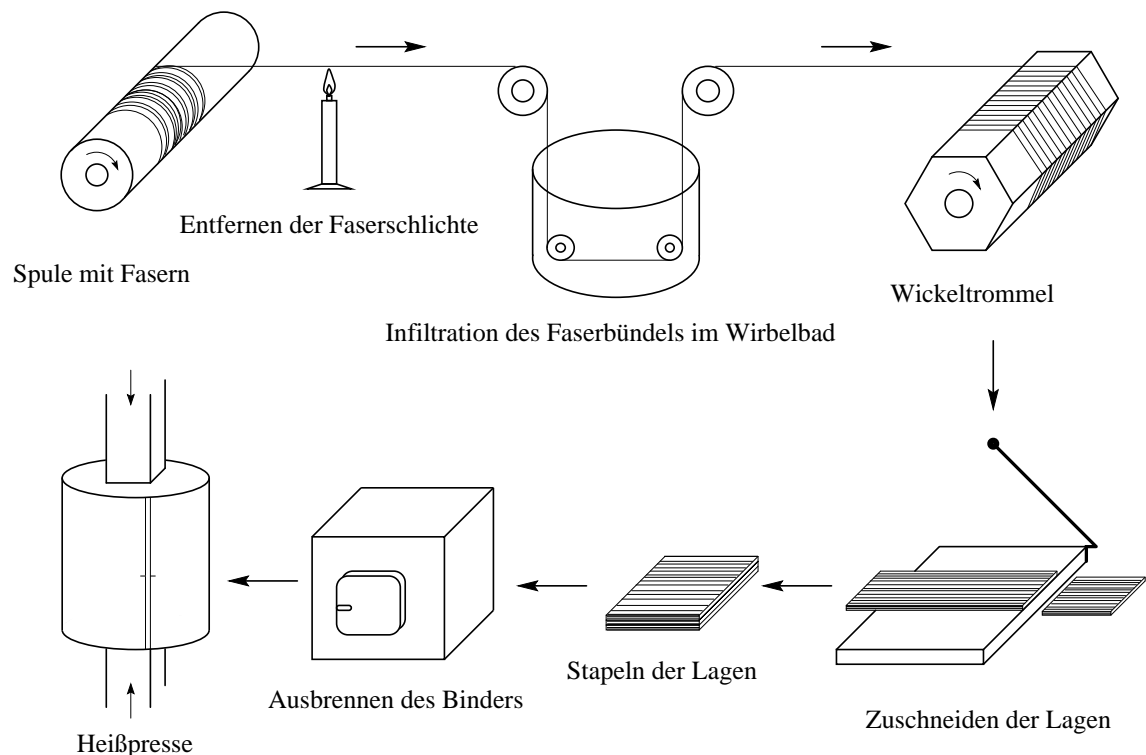


Abbildung 1: Herstellung faserverstärkter Gläser nach der „slurry infiltration“-Methode, nach [Pre86]

Wechselwirkungen und damit zur Versprödung des Verbundwerkstoffes führen, nicht für alle Faser/Matrix-Kombinationen geeignet.

Eine dritte Möglichkeit, faserverstärktes Glas herzustellen, bietet das „injection moulding“ oder auch Spritzgussverfahren. Hierbei wird ein Schlicker, welcher Kurzfasern und Glasfritte enthält, unter Druck und bei hohen Temperaturen in eine geschlossene Form gespritzt. Der Prozess ist für alle Faser/Matrix-Kombinationen geeignet, setzt aber Grenzen hinsichtlich der Einflussnahme auf die Faserorientierung. Aus diesem Grund sind die so gefertigten Verbunde lediglich für den Einsatz bei belastungsarmen Zuständen geeignet. [Ram95]

Generell können aber im Fall der kurzfaserverstärkten Gläser oder Glaskeramiken Fertigungstechniken zum Einsatz kommen, die bereits vom Umgang mit reinen Glasschmelzen bekannt sind.

Des Weiteren sind noch alternative Möglichkeiten bekannt, faserverstärkte Gläser herzustellen [Cha98, Liu96, Ram95, Nic96, Mül04, Boc05a, Boc05b]. Eine davon ist die reine Sol-Gel Technik, welche bereits zur Herstellung monolithischer Keramik eingesetzt und derzeit zur Herstellung faserverstärkter Gläser erprobt wird. Grundlage hierfür ist

ein Alkoxid, welches nach der Infiltration einer Faservorform in ein Glas oder in eine Glaskeramik umgewandelt werden soll. Vorteil dieser Möglichkeit wäre die bessere Kontrolle über die Homogenität des Materials und eine niedrigere Schmelz- bzw. Sinter-temperatur. Nachteilig auf diese Methode wirkt sich bisher die noch nicht vollständige Beherrschung der großen Materialschrumpfung bei der Umwandlung des Sols in ein Gel und anschließend in ein Glas aus.

Die andere Möglichkeit ist die chemische Gasphaseninfiltration. Diese Methode beruht auf dem Einbringen verschiedener Gase in eine Faservorform, welche dann durch chemische Reaktion eine feste Matrix bilden. Auch sie wird bisher aufgrund des großen apparativen Aufwandes und der langen Herstellungsdauer nur im Labormaßstab angewendet.

Eine weitere Variante, faserverstärkte Gläser herzustellen, wäre die Abscheidung eines glaspulverhaltigen Schlickers in einer Faservorform durch Elektrophorese. Die erhaltenen Grünkörper könnten dann über einen Heißpressvorgang in einen kompakten Verbundwerkstoff überführt werden. Diese Möglichkeit wurde bisher nur für faserverstärkte monolithische Keramiken eingesetzt und befindet sich ebenfalls noch am Beginn der Erforschung.

2.2 Verstärkungsmechanismen

Allgemein kann man sagen, dass sämtliche Eigenschaften faserverstärkter Gläser und Glaskeramiken von den mechanischen Eigenschaften der Matrix, der in situ Faserfestigkeit, der Umgebung (Atmosphäre, Temperatur), dem Faservolumenanteil, der Größe und Orientierung der Fasern, der im Komposit nach der Herstellung verbleibenden Restspannungen und den Eigenschaften der Faser/Matrix-Grenzfläche bestimmt werden. Der wichtigste Vorteil dabei ist, wie bereits oben erwähnt, die völlige Veränderung der Bruchmechanik faserverstärkter Gläser und Glaskeramiken im Vergleich zum unverstärkten Matrixwerkstoff. Sie sind in gewissem Sinne schadenstolerant und besitzen im optimierten Fall ein quasiduktiles Bruchverhalten (Abb. 2). Das heißt, sie zeigen unter Lasteinwirkung nicht ausschließlich, wie die spröde Matrix oder die Verstärkungsfaser allein, ein linear elastisches Bruchverhalten, sondern ihre Zerstörung ähnelt der eines duktilen Werkstoffs. Dabei tritt im Idealfall eine Folge von Ereignissen auf, die dem Spröbruch entgegen wirken und so den Anschein eines kontinuierlichen Werkstoffversagens bieten. Diese ganz charakteristischen Verstärkungsmechanismen tragen zur wesentlichen Verbesserung der Bruchzähigkeit bei und sollen im nachfolgenden kurz erläutert werden.

Trifft ein Matrixriss auf eine Faser, die er nicht durchschneiden kann, so wird er an der

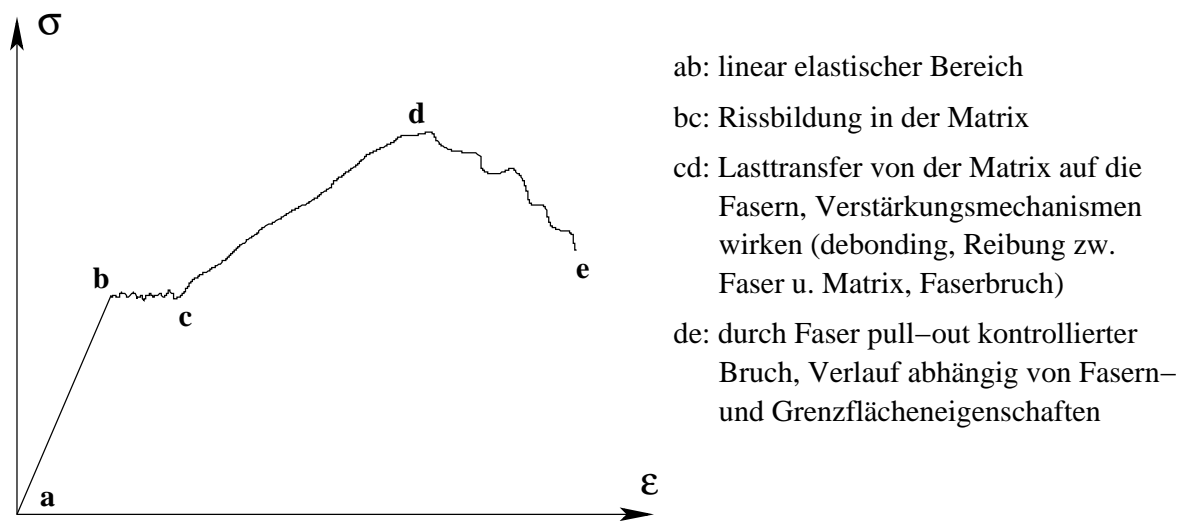


Abbildung 2: Idealisiertes Spannungs-Dehnungs Diagramm eines unidirektional langfaserverstärkten Glases (Zugbelastung in Verstärkungsrichtung), nach [Rou89]

Risspitze abgelenkt und muss um die Faser herumlaufen. Durch das Umlaufen der Faser durch den Riss löst sich diese von der Matrix und das sogenannte *debonding* (Ablösen der Matrix entlang der Faser) tritt auf. Somit kann dem Riss durch Reibung aufgrund der Relativbewegung bei der Faserdehnung Energie entzogen werden und eine Lastübertragung eintreten, bei der der Riss durch die Faserdehnung überbrückt wird. Ist die Faser soweit von der Matrix gelöst, dass eine (defektbedingte) Schwachstelle der Faser Last übertragen bekommt und die Faser reißt, so tritt ein weiterer Verstärkungsmechanismus in Kraft. Dabei wird die Faser langsam aus der Matrix herausgezogen und verhindert so ein katastrophales Werkstoffversagen. Dieses bei einer Langfaserverstärkung übliche Herausziehen der Fasern aus der Matrix nennt man *pull-out*. Durch die beschriebenen Mechanismen verlängert sich der Rissweg und erhöht so den Rissenergieverbrauch. Gleichzeitig kann eine Rissverzweigung auftreten, welche im Idealfall ebenfalls zum Verzögern des Risses führt. Eine schematische Darstellung der beschriebenen Verstärkungsmechanismen für den Fall einer Langfaserverstärkung gibt die Abbildung 3. Dieses quasiduktile Bruchverhalten wird wesentlich durch die Eigenschaften der Faser/Matrix-Grenzfläche geprägt. Idealerweise sind die Fasern zwar so fest mit der Matrix verankert, dass sie nicht „klappern“ und die Kraftübertragung gewährleistet ist, aber dennoch die Freiheit besitzen, im Schadensfall durch ein Ablösen von der Matrix und ein Herausziehen der Fasern für faserverstärkte Verbundwerkstoffe gültige Verstärkungsmechanismen wirken zu lassen, ohne dass ein Riss Matrix und Faser glatt durchschneiden kann. Zu diesem Zweck muss ein Gleiten der Fasern an der

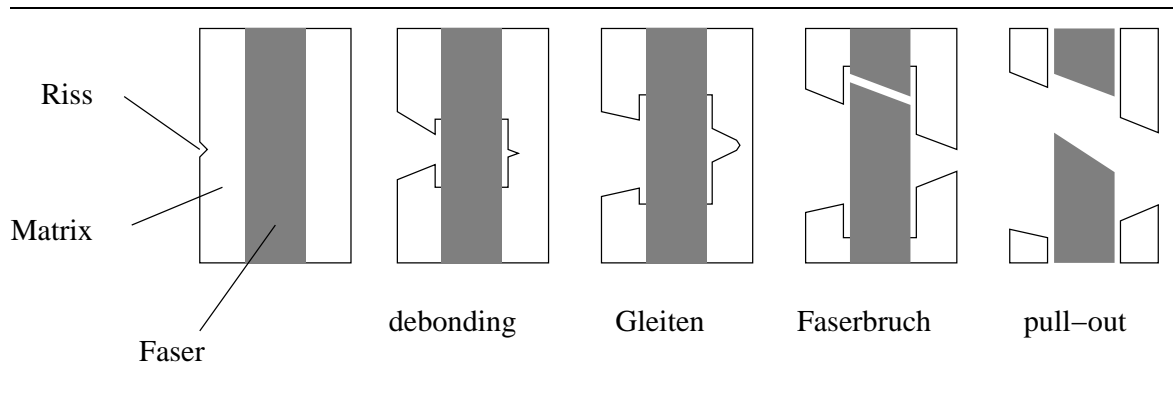


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Verstärkungsmechanismen (Langfaserverstärkung)

Faser/Matrix-Grenzfläche möglich sein. Im Fall der Kohlenstofffaser wird dieses Gleiten durch die oberflächliche Graphitisierung der Faser ermöglicht oder die Verstärkungsfasern werden vor der Verbundherstellung mit einem geeigneten Material (z. B. Kohlenstoff) beschichtet, welches als Gleitebene wirkt und so zu den positiven mechanischen Eigenschaften führt.

2.3 Struktur und Eigenschaften

Das grundsätzliche Ziel einer Werkstoffverstärkung liegt in der Steigerung der Bruchfähigkeit des Verbundwerkstoffs im Vergleich zur unverstärkten Matrix. So ist der Typ der Faserverstärkung ein entscheidendes Merkmal bei der Einteilung faserverstärkter Verbundwerkstoffe. Es gibt drei verschiedene Verstärkungsarten hinsichtlich des Fasertyps: Whisker (einkristalline Fasern mit einem großen Aspektverhältnis¹), Kurzfasern und Lang- bzw. Endlosfasern. Des Weiteren spielt die Anordnung der Fasern in der Matrix eine entscheidende Rolle. Im Fall von langfaserverstärkten Gläsern und Glaskeramiken unterscheidet man zwischen unidirektionaler, zweidimensionaler (0-90 °) und quasiisotroper (0-60-120 °) Verstärkung. In den letzten Jahren ist zusätzlich noch eine weitere Möglichkeit in Erscheinung getreten, die Wirrfaserverstärkung, bei der Langfaserabschnitte ähnlich einer Kurzfaserverstärkung regellos in der Matrix verteilt angeordnet sind.

Selbstverständlich ist auch die Menge der eingelagerten Fasern von Bedeutung. Studien [Brü89, Ram95] haben ergeben, dass wie erwartet zunächst mit dem Erhöhen des Fasergehaltes auch die Festigkeit des Verbundwerkstoffes ansteigt. Allerdings ist

¹Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis Faserlänge zu Faserdurchmesser. Um im Fall von Kurzfasern und Whiskern eine Verstärkungswirkung zu erzielen, ist ein Aspektverhältnis von 7 bis 10 einzuhalten.

die damit verbundene Veränderung der Bindungsverhältnisse im Verbund nicht zu unterschätzen. So konnte nachgewiesen werden, dass eine Festigkeitserhöhung nur bis zu einem Faservolumenanteil von 40 Vol% zu verzeichnen ist und ab 50 Vol% sogar drastisch sinkt. Diese Festigkeitsverringerung ist mit einer erhöhten Unregelmäßigkeit der Faserverteilung in der Matrix zu erklären, die dazu führt, dass sich Fasern direkt berühren, ohne mit einer ausreichenden Menge an Glasmatrix umgeben zu sein. So müssen zwar der Faserdurchmesser und der Abstand zwischen zwei Fasern kleiner sein als die charakteristische Risslänge der Matrix, aber ebenso muss garantiert werden, dass Verstärkungsmechanismen wie *debonding* und *pull-out* wirken können. Das ist aber mit einem zu großen Faservolumenanteil nicht mehr möglich. Ebenso ist eine gleichmäßige Faserverteilung notwendig, um große Faserzwischenräume zu verhindern. Generell sind vor allem dünne Fasern wünschenswert, da sich mit abnehmendem Faserdurchmesser deren mechanische Festigkeit erhöht (Faserparadoxon [Dee55a]), die Flexibilität verbessert und der Abstand zwischen zwei benachbarten Fasern bei vorgegebener Packungsgeometrie verringert. Des Weiteren führt eine Abnahme des Faserdurchmessers bei gleichbleibendem Faservolumengehalt auch zur Erhöhung des Anteils an Grenzfläche zwischen Faser und Matrix, was die Wirkung der grenzflächenbestimmten Verstärkungsmechanismen verbessert. Verglichen mit einer Kurzfaserverstärkung ist die durch Langfasern erzielte Verstärkungswirkung wesentlich größer. Der Grund dafür ist, dass die Faserarchitektur und damit die maximale Verstärkungswirkung auf die Hauptbelastungsrichtung des Bauteils ausgelegt werden kann. Somit können viele Werkstoffeigenschaften anisotrop eingestellt werden. Deshalb erlangte die Langfaserverstärkung eine größere Bedeutung und wird mit Abstand am häufigsten verwendet. Aus diesem Grund soll im Folgenden ausschließlich über langfaserverstärkte Gläser und Glaskeramiken die Rede sein. Dennoch sind viele Eigenschaften auch für die Kurzfaserverstärkung gültig. In Tabelle 1 sind einige Eigenschaften verschiedener Verbundwerkstoffe im Vergleich zu anderen Werkstoffen dargestellt.

Anhand dieser Werte erkennt man, dass faserverstärkte Gläser und Glaskeramiken sehr gute mechanische Eigenschaften besitzen und aus ihnen leichte und dennoch hochfeste Bauteile hergestellt werden können. Begrenzt wird ihre mechanische Festigkeit lediglich durch die zum Teil geringe Wärmebelastbarkeit. Dabei ist zu beachten, dass Kohlenstofffasern zwar unter inerten oder reduzierenden Bedingungen bis 2000 °C stabil sind, sich aber bei Einwirkung von Sauerstoff bereits ab ca. 450 °C zersetzen und somit ihre mechanische Festigkeit verlieren. Sind also höhere Einsatztemperaturen geplant, empfiehlt sich die Verwendung von Siliciumcarbidfasern. Diese behalten unter Einfluss von Luftsauerstoff bis über 1000 °C ihre günstigen mechanischen Eigenschaften. Somit wird die maximal mögliche Temperatur für einen Werkstoffeinsatz von der Transfor-

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Verbundwerkstoffe im Vergleich zu unverstärkten Materialien, nach [Hei95, Bei93, Car01]

	unver- stärktes Glas Duran®	C-faserver- stärktes Glas Duran®	SiC-faserver- stärkte LAS- Glaskeramik ²	Stahl	E-Glas-faser- verstärktes Epoxidharz
Dichte in g/cm^3	2,2	2	2,5	8	2
Biegebruchfestigkeit in MPa	60	1000	900	500	200
E-Modul in GPa	63	250	130	210	40
max. Einsatztemp. in $^{\circ}C$ (oxidierende Atmosphäre)	500	450	1200	350	200
therm. Ausdehnung ($\alpha_{20-300^{\circ}C}$) in $10^{-1} K^{-1}$	3,3	≈ 0	2 - 4	10	4,5
spezifischer elektri- scher Widerstand in Ωcm bei $250^{\circ}C$	10^8	10^0	$10^1 - 10^2$	10^{-5}	-
Wärmeleitfähigkeit in W/mK	1,12	25	1,7	50	-

mationstemperatur des verwendeten Glases bestimmt. Je nach gewählter Glaszusammensetzung ist, abgesehen von reinem SiO_2 -Glas, eine Einsatztemperatur von bis zu $800^{\circ}C$ realisierbar. Bei der Verwendung von Glaskeramik hingegen ist ein Werkstoffeinsatz durchaus bis zur Degradationstemperatur der SiC -Fasern möglich.

Ein weiteres Merkmal faserverstärkter Gläser ist ihr geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient und die damit verbundene sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit. Besonders günstig wirken sich in diesem Fall die teilweise graphitisierten C -Fasern aus, da sie mit ihrem anisotropen Ausdehnungsverhalten bei Erwärmung in Längsrichtung kontrahieren und zu einer thermischen Ausdehnung des Komposits nahe Null führen. Die chemische Beständigkeit faserverstärkter Gläser und Glaskeramiken gegenüber Säuren und Laugen ähnelt der des unverstärkten Werkstoffs. Jedoch bieten die vielen Grenzflächen zwischen Fasern und Matrix den Substanzen deutlich größere Angriffsmöglichkeiten. Aus diesem Grund kann die Korrosion in relativ kurzer Zeit bis in das Innere des Verbundwerkstoffs fortschreiten. [Hei95, Bei93]

²Li-Al-Silicat-Glaskeramik ($Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$)

Für einige Anwendungen können auch die Wärmeleitfähigkeit und der spezifische elektrische Widerstand von Bedeutung sein. Allerdings hängen diese beiden Eigenschaften sehr stark von der Art, dem Volumenanteil und der Anordnung der Fasern ab. Relativ gute Leitfähigkeiten können erreicht werden, wenn eine Verstärkung mit Kohlenstofffasern vorliegt und in Verstärkungsrichtung gemessen wird. Quer zur Verstärkungsrichtung, oder wenn *SiC*-Fasern verwendet werden, sind die Leitfähigkeiten deutlich geringer (Tab. 1).

Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, dass bisherige faserverstärkte Gläser und Glaskeramiken durch den Einsatz von Kohlenstoff- oder Siliciumcarbidfasern ihre Transparenz verlieren und schwarz erscheinen.

3 Schadensdiagnostik in faserverstärkten Bauteilen

3.1 Generelle Möglichkeiten der Selbstdiagnostik

Die Idee, ein im Einsatz befindliches Bauteil online zu überwachen und damit den Ausfallzeitpunkt vorhersagen zu können, ist nicht neu. Eine solche Bauteilüberwachung muss kontinuierlich und zerstörungsfrei die mechanische Belastung des Bauteils messen. Dazu werden in das Bauteil integrierte Sensoren benötigt. Verschiedene Sensorkonfigurationen sind denkbar. In jedem Fall eignen sich Verbundwerkstoffe aufgrund ihres bereits mehrkomponentigen Aufbaus für derartige Anwendungen. Eine Möglichkeit, Bauteilveränderungen zu erkennen und gegebenenfalls auch zu quantifizieren, ist mit der Messung elektrischer oder magnetischer Kenngrößen gegeben. Zu diesem Zweck können z. B. Piezoelektrika in Bauteile integriert werden. Mit deren Hilfe ist es möglich, über die Messung der elektrischen Impedanz betriebsbedingte Schädigungen unterschiedlichster Art nachzuweisen [Han97, Poh97, Sak97, Che95]. In einem anderen Fall [Ver05] ermöglichte eine zusätzlich zur Verstärkungskomponente eingebaute Formgedächtnislegierung die Messung der Änderung der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Dehnung und damit die Bestimmung der Bauteilbelastung bis zum Bruch. Als Vorteil wird hierbei eine berührungslose Messung angesehen, wobei aber die Legierung den eigentlichen Laminataufbau eines glasfaserverstärkten Polymers erheblich stört.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, spezielle Sensorfasern in Verbundwerkstoffe einzubringen. Bisher wird dabei vor allem auf optische Fasern zurückgegriffen. Bei diesen wird dann z. B. eine Phasenverschiebung des Lichts aufgrund einer in der Faser anliegenden Dehnung ausgenutzt, um Dehnungsänderungen im Bauteil detektieren zu können [Kua05]. In den vergangenen Jahren tauchten aber auch vermehrt Arbeiten auf, die sich mit dem Einsatz von Kohlenstofffasern als reine Sensorfasern beschäftigen [Fu97, Kru96, Tho95]. Bei dieser Methode werden die Sensorfasern an geeigneter Stelle bis an die Bauteiloberfläche geführt und dort kontaktiert.

In einer allgemeinen Übersicht über intelligente Bauteile erwähnt STROCK [Str96] ein US-Patent über Fasern, die als optische Sensoren in faserverstärkte Komposite eingebaut werden, um deren Schädigungsgrad darzustellen. Er bemerkt dabei, dass die faseroptischen Systeme aber viel zu komplex und teuer sind, um als echte Alternative zu herkömmlichen Spannungs- oder Temperaturmesseinrichtungen zu gelten. Ein großer Nachteil dieser Methode sind die oftmals unterschiedlichen Eigenschaften von Verstärkungskomponente und Sensorfasern. Diese können nicht nur zu lokalen Spannungskonzentrationen aufgrund geometrischer Unterschiede führen, sondern auch Probleme bei der Verbundprobenherstellung mit sich bringen. So überleben optische Fasern

häufig nicht die Bauteilherstellung im klassischen Sinn, weshalb die Herstellungsparameter neu angepasst werden müssen. Oder aber die Einsatzbedingungen sind wie im folgenden Beispiel stark eingeschränkt. FRAZAO et al. [Fra05] ist es gelungen zusätzlich optische Fasern in ein faserverstärktes Polymer einzubringen und eine simultane Messung des auf das Laminat wirkenden Drucks und der Temperatur durchzuführen, indem der Verlust der Lichttransmission durch die Fasern detektiert wurde. Aber bedingt durch die Eigenschaften der ausgewählten Sensorfasern konnten nur Einsatzbedingungen bis $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $2,5\text{ MPa}$ untersucht werden. Deshalb fehlt es nicht an Versuchen, zu konstruktiv einfacheren Lösungen zu gelangen. Auch im Rahmen dieser Arbeit konnte eine einfachere Methode genutzt werden, das Bruchverhalten eines spröden faserverstärkten Bauteils zu detektieren.

Dass sich das Prinzip der Langfaserverstärkung zum Aufbau von „smart structures“ anbietet, wird auch in [Cah91] hervorgehoben. Allerdings wird wieder davon ausgegangen, dass neben den zur Verstärkung eingesetzten Fasern, wie z. B. *SiC*-Fasern, zusätzliche Fasern mit reinen Sensorfunktionen piezoelektrisch oder elektrostriktiv eingesetzt werden. Das Prinzip, die Verstärkungsfasern selbst als Sensor zu nutzen, wird dabei nicht erwähnt.

Will man aber genau dieses erreichen, ist es von Vorteil, wenn sich die Verstärkungskomponente neben den mechanischen in ihren elektrischen Eigenschaften von der Matrix abhebt. Günstig wäre z. B., eine elektrisch isolierende Matrix mit elektrisch leitender Verstärkungskomponente. Schon 1994 beschreibt GERHARDT [Ger94] Verfahren, um durch Messungen von Größen wie Dielektrizitätskonstante, Wechselstromimpedanz, dielektrische Verluste oder elektrischen Gleichstromwiderstand Aussagen zu Gehalt, Verteilung und Orientierung von Verstärkungskomponenten, die sich in der Leitfähigkeit von der Matrix deutlich unterscheiden, zu erhalten. Er betont dabei, dass derartige Verfahren als Methoden der zerstörungsfreien Westoffprüfung besonders im Falle von strukturkeramischen Kompositen bisher kaum beachtet wurden und schlussfolgert, dass die Methoden aber empfindlich genug wären, um sie als Qualitätskontrollwerkzeug einzusetzen. Dabei handelt es sich sowohl um kurzfaserver- oder partikelverstärkte Keramiken, als auch um *SiC*-langfaserverstärktes Si_3N_4 . Speziell Langfaserkomposite werden in [Ger94] nur anhand der extremen Orientierungsabhängigkeit der Impedanzmessungen (parallel und senkrecht zur uniaxialen Faserverstärkung) behandelt und generell werden nur integrale Eigenschaftswerte des Gesamtkomposits betrachtet.

ISHIDA [Ish95] berichtet über Komposite, die aus einer isolierenden Matrix (CaF_2) und *SiC*-Partikeln als Verstärkungsmaterial bestehen. Durch diese *SiC*-Partikeln wurden die Matrix durchziehende elektrisch leitende Pfade aufgebaut. Er führte in situ Messungen des elektrischen Widerstands bei gleichzeitiger äußerer mechanischer Belastung

durch. Bei angelegter Zugspannung konnte so ein Ansteigen des elektrischen Widerstands bis zum Bruch der Probe gemessen werden. Die Widerstandsänderungen erklärt er mit dem Durchtrennen der Leitungspfade innerhalb der Komposite.

Über die konkrete Anwendung von *SiC*-Fasern als Sensoren gibt es bis zum heutigen Zeitpunkt keine Hinweise. In einer Übersicht von HAUPTMANN [Hau90] über Sensoren und ihre Anwendung werden Fasern nahezu ausschließlich nur unter dem Gesichtspunkt faseroptischer Sensoren betrachtet und *SiC*-Fasern gar nicht erwähnt.

3.2 **Selbstdiagnostik von Kompositen mit duktiler Matrix**

Aber auch das Prinzip an sich, im Bauteil vorhandene Langfasern zusätzlich als Sensorfasern zu nutzen, ist seit einigen Jahren bekannt. In erster Linie handelt es sich dabei um kohlenstofffaserverstärkte Polymere. Hierbei konnte die Grundidee von einer elektrisch isolierenden Matrix mit elektrisch leitenden Verstärkungsfasern konsequent umgesetzt werden. So berichtete NOELDECHEN [Nöl98] über die halbleitenden Eigenschaften dieser Komposite an sich und stellte fest, dass Struktur- oder Funktionswerkstoffe künftig selbst die Funktion von Elektronikbauteilen ohne zusätzliche Chips und Leiterbahnen übernehmen können. In sicherheitskritischen Bereichen, wie der Luftfahrt, ist aber vor allem die Verfügbarkeit von Methoden der Selbstdiagnose des Ermüdungsverhaltens bis zum Bruch wünschenswert. Es gibt zahlreiche Beispiele von Arbeiten, in denen Belastungszustände und Fehler in Bauteilen aus kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen über die Messung verschiedener elektrischer Kenngrößen sowohl detektiert als auch lokalisiert werden konnten, bis hin zur Überwachung von Hochhäusern in erdbebengefährdeten Gebieten [Xu96, Pfe95, Chu98, Wit94].

Viele dieser Autoren untersuchten den Zusammenhang zwischen der Veränderung des elektrischen Widerstandes und der Dehnung solcher carbonfaserverstärkten Kunststoffe. Bei XU et al. [Xu96] zeigte sich ein Hystereseverhalten des elektrischen Widerstandes unter zyklischer Zugbelastung. Unmittelbar vor dem Bruch des Bauteils jedoch stieg der Widerstand dramatisch an. Er stellte deshalb fest, dass sich kohlenstofffaserverstärkte Polymere folglich für die in situ Analyse des Schädigungszustandes eignen.

SCHULTE und WITTICH [Wit94, Sch95] berichten in einer Veröffentlichung über bereits durchgeführte in situ Messungen an kohlenstofffaserverstärkten Polymermatrixverbunden. Sie verifizierten an diesem Verbundsystem das auch für diese Arbeit vorgesehene Prinzip. Somit stand ihnen mit der Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Fasern während der Festigkeitsprüfung ein Indikator für die Faserdehnung, den Faserbruch und für die Delamination zur Verfügung. Es erhöhte sich z.B. der elektrische Widerstand mit Einsetzen der Delamination aufgrund einer Trennung von sich

vorher berührenden Fasern.

Eine vergleichbare Methode zur Bestimmung des Ausmaßes der Delamination entwickelte TODOROKI [Tod95a]. Er bestimmte ebenfalls die Änderung des elektrischen Widerstands von Kohlenstofffaser/Epoxidharz Verbunden mit zunehmender Risslänge, wobei die Risse künstlich in die Probe eingebracht wurden. In einer anderen Arbeit konnte er entstehende Risse in den Faser/Matrix-Grenzflächen selbst im Durchbiegungsmodus entdecken und ihr Wachstum verfolgen [Tod95b]. Auch er empfiehlt die Ersetzung der störanfälligen Faseroptik durch eine direkte Messung elektrischer Kenngrößen, bei der die Kohlenstofffasern als Sensoren verwendet werden und betont die sehr kurze Ansprechzeit seiner Messmethode.

In jedem Fall weisen die Autoren darauf hin, dass die Fähigkeit zur Selbstüberwachung bei faserverstärkten Kunststoffen über die Messung des elektrischen Widerstandes mit der Erhöhung des Faserausrichtungsgrades und der Reduzierung von Faservorspannungen während der Zugbelastung in Faserrichtung sowie mit Faserbrüchen und Delamination aufgrund von Ermüdung verbunden ist.

3.3 Versuche zur Bauteilüberwachung von Verbunden mit spröder Matrix

Neben faserverstärkten Kunststoffen spielen faserverstärkte Keramiken auf der Basis von Siliciumcarbid und Kohlenstoff als Verbundwerkstoffe vorrangig für die Luft- und Raumfahrt eine zunehmende Rolle. Über elektrische Eigenschaften dieser Systeme ist aber bis zum heutigen Zeitpunkt erst relativ wenig bekannt. Doch ist auch bei diesen Kompositen eine integrierte Bauteilüberwachung und Selbstdiagnose wie im Fall der kohlenstofffaserverstärkten Polymere denkbar. Jedoch gibt es in dieser Richtung bisher nur sehr wenige bekannte Veröffentlichungen.

CHUNG [Chu98] untersuchte neben faserverstärkten Kunststoffen auch C/C -Komposite hinsichtlich ihres Einsatzes als intelligente Werkstoffe aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften. Sie kam zu dem Schluss, dass deren Einsatz ebenfalls möglich ist und sich auf Dehnungen während der mechanischen Belastung und auf Faser- und Matrixbrüche bei der Bauteilschädigung begründet. In einer anderen Arbeit berichten WANG et al. [Wan98] über ebensolche Messungen und stellten fest, dass sich der Probenwiderstand reversibel im Fall von elastischer Zugbeanspruchung und irreversibel im Schadensfall erhöht. Sie bemerkten außerdem, dass die Sensibilität ihrer Messungen so gut war, dass sie sogar Schädigungen nach dem ersten Belastungszyklus feststellen konnten. Jedoch waren sie nicht in der Lage, zwischen Matrixschäden und Faserbrüchen zu unterscheiden.

In einer Arbeit von MAILE et al. [Mai98] wird über einen Versuch berichtet, Schädigungen in $C/C - SiC$ -Verbunden mittels Leitfähigkeitsmessungen zerstörungsfrei zu ermitteln. Die Gruppe führte Gleichstrom-Potentialsondenmessungen an Zugproben durch und kam zu dem Schluss, dass eine lineare Abhängigkeit der bleibenden Dehnung vom Potential auf einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der vorliegenden Schädigung und der Potentialdifferenz hinweist.

Im Fall von SiC -faserverstärkten Keramiken wurde eine in situ Überwachung der Bruchmechanismen bisher lediglich mit Hilfe von Schallemission und verschiedenen röntgenographischen Messverfahren durchgeführt [Rei95, Chu92, Baa95, Wal98].

Eine sehr interessante Arbeit von THIAGARAJAN et al. [Thi94] beschäftigt sich ganz allgemein mit unidirektional kohlenstofffaserverstärkten Kompositen. Hierin wird festgestellt, dass durch die Messung des elektrischen Widerstandes parallel zur Verstärkungsrichtung Faserbrüche sicher detektiert werden können. Im Fall der Erkennung von Delamination empfiehlt man die Messung des Stromflusses senkrecht zur Verstärkungsrichtung, um eindeutige Ergebnisse zu erzielen. Des Weiteren wird auf die Bedeutung der Probenkontaktierung, der Kontaktfläche und des damit verbundenen Kontaktwiderstandes sowie auf die Bedeutung der Probendimensionen im Hinblick auf eindeutige Ergebnisse bei der Schadensanalyse hingewiesen.

VILLALOBOS et al. [Vil97] untersuchten ein System mit spröder Matrix, wobei sie der Glaskeramikmatrix noch zusätzlich Ta_2O_5 zumischten, um eine elektrisch leitende TaC -Schicht zwischen SiC -Faser und Matrix auszubilden. Mit ihrer Hilfe war es möglich, über die Bestimmung des Probenwiderstandes in situ Messungen des elektrischen Widerstandes während einer mechanischen Belastung durchzuführen. Als nachteilig muss jedoch angesehen werden, dass die Herstellung der Verbundproben bei sehr hohen Temperaturen und langen Presszeiten erfolgen musste, was zu einer Beeinträchtigung der mechanischen Festigkeit führte. So „verloren“ die Proben ab einer Heißpressdauer von einer Stunde ihre Verstärkungsmechanismen und verhielten sich wie monolithische Keramik. Nichtsdestotrotz konnte der Versagensverlauf detektiert werden. Jedoch entsprach die Widerstandsänderung nicht dem dafür berechneten Anteil an gebrochenen Fasern, was auf vorzeitige Brüche in der TaC -Schicht zurückgeführt wurde.

4 Transluzente faserverstärkte Gläser

4.1 Anreiz und werkstoffseitige Voraussetzungen

Aus der Sicht der Gewinnung schadenstoleranter und hochfester Werkstoffe auf Glasbasis ist die Verstärkung einer Glasmatrix mit Kohlenstoff- oder Siliciumcarbidfasern die vernünftigste Verfahrensweise, da bei diesem System keine externe Faserbeschichtung notwendig ist (siehe hierzu auch Abschnitt 5.4) und außerordentlich gute mechanische Eigenschaften erzielt werden. Leider jedoch verliert das Glas durch den Einsatz dieser Fasern eine typische Eigenschaft - seine Transparenz. Wäre man allerdings in der Lage, die Transparenz neben den guten mechanischen Eigenschaften für den Verbundwerkstoff zu erhalten, könnte man die Erschließung neuer Einsatzfelder für faserverstärkte Gläser erwarten. Anwendungsmöglichkeiten ließen sich z. B. in der Elektrotechnik als Sensorbauteil und optische Filter (z. B. im Infrarotbereich), in der Sicherheitstechnik als Beobachtungsfenster und als Alternative für den Einsatz laminierter Gläser im Automobilbau (z. B. als Sonnendach) finden. Zudem hätte der neue Werkstoff im Vergleich zum Laminatglas auch noch eine verbesserte Temperaturbeständigkeit aufzuweisen und wäre somit über einen signifikant größeren Temperaturbereich einsetzbar. In einer Arbeit von HERLICZEK [Her90] wird gezeigt, dass der Widerstand eines Laminatglases gegenüber dem Aufprall von Stahlkugeln sowohl bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Versprödung des Polymers) als auch bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (beginnende Erweichung des Polymers bzw. der Haftung) bereits auf die Hälfte des Maximalwertes (bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) abgesunken ist. Das hat z. B. zur Folge, dass bei Anwendungen im Flugzeugbau derartige Sicherheitsverbundglasscheiben über elektrisch leitfähige Oxidbeschichtungen beheizt werden müssen.

Um solch ein transluzentes faserverstärktes Glas zu entwickeln, werden aber neben den herkömmlichen Erfordernissen (siehe Abschnitt 5) noch zusätzliche Forderungen an den Verbundwerkstoff gestellt, wobei die Anforderungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften fast ausschließlich im Gegensatz zu denen stehen, welche für eine gute Transparenz des Komposits erfüllt sein sollten. So muss ein möglichst hoher Faservolumengehalt entsprechend den herkömmlichen *C*- oder *SiC*-Fasern eingehalten werden, um günstige mechanische Eigenschaften zu erhalten, wobei für eine gute optische Transparenz der Einbau möglichst weniger Fasern wünschenswert wäre. Des Weiteren wird eine defektfreie, porenfreie Faser/Matrix-Grenzfläche ohne Reaktionsphase für eine optimale Lichtdurchlässigkeit benötigt. Dabei kann zur Optimierung jener Grenzfläche eine Faserbeschichtung notwendig sein, welche entweder in der Brechzahl angepasst oder aber so dünn sein sollte, dass das Licht sie ungehindert passieren kann. Ebenso müssen natürlich die optischen Eigenschaften von Fasern und Matrix-

glas angepasst werden, bzw. es können nur solche Materialien miteinander kombiniert werden, deren Brechungsindizes nahezu identisch sind. Außerdem sollen jegliche Störungen im Verbund, wie Entmischungen oder Kristallisation im Matrixglas oder auch mechanische Spannungen, die eine Beeinträchtigung der optischen Kennwerte hervorrufen können, vermieden werden.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, müssen in erster Linie ein neues Fasermaterial und eine geeignete Faserbeschichtung gefunden werden. Dabei böte der Einsatz herkömmlicher Glasfasern als Verstärkungsmaterial einen nicht zu unterschätzenden finanziellen Vorteil, welcher, wenn die Anwendung einer teuren CVD-Beschichtung vermieden werden kann, von großem Interesse bei der Kommerzialisierung solcher Werkstoffe sein dürfte. Letztendlich hätte die Verwendung oxidischer Fasern zur Glasverstärkung auch vom Standpunkt der besseren chemischen Kompatibilität aus betrachtet seine Berechtigung.

4.2 Stand der Wissenschaft

Die Entwicklung transparenter Komposite ist ein noch sehr junges Thema, dem sich bisher nur wenige Wissenschaftler verschrieben haben. Erste Arbeiten in dieser Richtung wurden Anfang der 1990er Jahre z. B. von OLSON [Ols92] veröffentlicht und behandeln die Entwicklung transparenter faserverstärkter Polymere zur Verbesserung des Widerstands vorhandener Cockpitabdeckungen in Flugzeugen gegenüber Vogelschlägen. Zu diesem Zweck wurde ein Polymer mit Borosilicatglasfasern unterschiedlicher Durchmesser verstärkt. Die Brechungsindizes beider Materialien wurden auf $\Delta n = \pm 0,002$ angepasst. OLSON erreichte 20 % Transmission an einem 1 cm starken Komposit bei 30 Vol% Fasern mit einem Durchmesser von 12 μm und 45 % Transmission beim Einsatz von Fasern mit einem Durchmesser von 56 μm . In allen Fällen verbesserten sich auch die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum unverstärkten Matrixmaterial.

Die Autoren bestätigen die direkte Abhängigkeit der Transmission von Faservolumenanteil und Faserdurchmesser. Bei konstanter Probenstärke verringert sich die Transmission des Komposits mit zunehmendem Faservolumenanteil unabhängig vom Faserdurchmesser und mit abnehmendem Faserdurchmesser bei gleichbleibendem Faservolumenanteil. Den Grund sehen sie in der Erhöhung der Anzahl der optischen Grenzflächen, welche auch zu vermehrten Spannungen im Werkstoff führen und somit die optischen Eigenschaften negativ beeinflussen.

Seit ungefähr der selben Zeit beschäftigt sich eine Arbeitsgruppe der Universität Tokio unter KAGAWA [Kan93, Iba96, Iba97, Kag98, Nag99, Iba99, Iba02] mit der Ent-

wicklung transparenter verstärkter Gläser und Polymere. Von ihnen wurden sowohl Glaspartikel als auch Kurz- und Endlosfasern aus Glas und oxinitridischen Verbindungen eingesetzt. Für alle Verbunde wurden die optischen und im Fall einer Glasmatrix auch die thermischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien aufeinander abgestimmt ($\Delta n = 0,001 - 0,005$). Im Fall der faserverstärkten Gläser kamen unbeschichtete Fasern mit Durchmessern zwischen 7 und 20 μm zum Einsatz. Dabei erzielte die Gruppe gute optische Eigenschaften für ihre Verbunde. So lag zum Beispiel im Fall eines mit 7 Vol% *SiAlCaON*-Kurzfasern (20 μm Durchmesser) verstärkten Glases die Transmission im Bereich des UV bis sichtbaren Lichts bei 35-50 % und im Bereich des IR-Lichts bei 80 %. Jedoch wurde generell maximal mit einem Fasergehalt von 10 Vol% gearbeitet. Dementsprechend sahen die Ergebnisse der mechanischen Festigkeitsuntersuchungen aus. Die Verbunde erreichten im besten Fall die gleichen mechanischen Eigenschaften wie die unverstärkte Glasmatrix.

Im Fall der verstärkten Polymere wurden Glaspartikel und Fasern unterschiedlicher Durchmesser im Bereich von 8 bis 85 μm eingesetzt. Auch hier wurden gute Werte für die Transmission der Komposite gemessen. Ebenso konnte die gewünschte Verringerung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur reinen Polymermatrix detektiert werden, wobei auch immer darauf hingewiesen wird, dass eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch die Verstärkung im Gegensatz zum Erhalt der guten optischen Transparenz der Matrix steht.

Des Weiteren veröffentlichte die Arbeitsgruppe auch Ergebnisse theoretischer Überlegungen zur Entwicklung eines Modells zur Berechnung der endgültigen Transmission eines faserverstärkten Komposites ausgehend von den gegebenen physikalischen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und des Einflusses von Fasergröße und Fasergehalt [Iba98]. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, dass die Lichtstreuung an der Faser/Matrix-Grenzfläche aufgrund des kreisrunden Faserquerschnitts und der unterschiedlichen Brechungsindizes von Faser und Matrix der Hauptfaktor bei der Verringerung der Lichtdurchlässigkeit des Komposits ist, wobei Absorptionseffekte ebenso wie Unregelmäßigkeiten in der Verstärkungsgeometrie vernachlässigt wurden. Weiterhin gehen sie davon aus, dass die Brechungsindizes von Faser und Matrix sehr ähnlich sind, so dass Reflexion und Lichtbrechung an der Grenzfläche sowie Polarisationerscheinungen nicht berücksichtigt werden müssten. Unter diesen Bedingungen berechneten sie z. B. für einen 5 mm starken Komposit mit einem Faservolumengehalt von 10 Vol% eine Transmission von ca. 40 % bei einer Wellenlänge von 589 nm, für den Fall, dass die Differenz der Brechungsindizes der Ausgangsmaterialien bei $\Delta n = 0,001$ liegt. Dabei betonen sie aber von vornherein, dass sich die Brechungsindizes von Faser und Matrix im fer-

tigen Komposit in jedem Fall aufgrund der durch die Kompositherstellung induzierten thermischen Spannungen verändern werden.

Auch SUN und SINGH [Sun96] berichten von ihren Anstrengungen, ein transparentes und hochfestes faserverstärktes Glas zu entwickeln. Dabei nutzten sie allerdings die 142 μm starken SCS-6 *SiC*-Fasern, wobei sie maximal 16 Vol% dieser Fasern in ein Borosilicatglas einbauten und somit letztendlich mehr als 200 μm Abstand zwischen den einzelnen Fasern vorliegen hatten, so dass etwas Licht durch den Verbund gelangen kann und dieser partiell durchscheinend ist. Gleichzeitig erhöhte sich die Biegebruchfestigkeit des Komposits deutlich gegenüber dem unverstärkten Glas. Auch wurden Verstärkungseffekte wie Faser *pull-out* beobachtet. Die beiden Wissenschaftler nutzten später [Sun00] die partielle Transluzenz aus, um *debonding* Effekte während einer mechanischen Belastung direkt sichtbar zu machen. Aufgrund des Einsatzes von *SiC*-Fasern kann dieser Verbund aber nicht als echter transparenter Werkstoff angesehen werden.

Das Ergebnis einer sehr interessanten Arbeit veröffentlichten YANO et al. [Yan05]. Ihnen gelang es 65 μm starke flexible transparente faserverstärkte Polymerfolien mit 70 Vol% Fasern herzustellen. Jedoch verwendeten sie hierzu Zellulosefasern mit 4 nm Durchmesser, die in Bündeln von 10 bis 50 nm Stärke vorlagen, so dass sie aufgrund ihrer Feinheit keinerlei Einfluss auf die optische Transparenz des Verbundes hatten.

In keinem mir bis dato bekannten Fall aber war es gelungen, ein faserverstärktes Glas herzustellen, dessen mechanische Eigenschaften denen des unverstärkten Glases überlegen sind und das gleichzeitig optisch transluzent ist.

4.3 Optische Eigenschaften von Gläsern

„Als bekannteste Eigenschaft des Glases wird oft seine Durchlässigkeit für Licht bezeichnet.“ [Sch88]

Aus diesen Worten SCHOLZES ist die überaus große Bedeutung der Transparenz für den Werkstoff Glas abzulesen. Will man aber dieses Merkmal für ein bestimmtes Glas trotz künstlich erzeugter Störungen, z. B. durch den Einbau von Fasern, beibehalten, so muss man zunächst die Wechselwirkung zwischen Lichtstrahlung und Werkstoff verstehen.

Unter Licht versteht man im Allgemeinen den für das menschliche Auge sichtbaren Teil des Spektrums der elektromagnetischen Wellen mit einer Wellenlänge von 380 bis 780 nm. Für die Transmission von Gläsern sind aber auch die daran angrenzenden Bereiche der infraroten und der ultravioletten Strahlung von Bedeutung.

Trifft nun (Licht-) Strahlung auf die Oberfläche eines Stoffes, so dringt ein bestimmter Teil in den Stoff ein. Bleibt die Strahlungsleistung unverändert, so nennt man den

Stoff im Sichtbaren durchsichtig. Verringert sich aber die Strahlungsleistung, so kann dieses zwei Ursachen haben: 1. Das Licht wird teilweise absorbiert, d. h. in eine andere Energieform umgewandelt (z. B. in Wärme). oder 2. Das Licht wird durch Lichtstreuung (Brechung, Reflexion oder Beugung), teilweise von seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt. Eine gut verständliche Erklärung der Wechselwirkung von Glas mit elektromagnetischer Strahlung wird von SCHOLZE [Sch88] gegeben:

Da in Gläsern keine freien Elektronen vorkommen, muss die Energie, die benötigt wird, um mit anderen Elektronen in Wechselwirkung zu treten, meistens so groß sein, dass die entsprechende Lichtwellenlänge in den ultravioletten Bereich fällt. Aus diesem Grund werden gewöhnliche Gläser im UV-Gebiet undurchlässig. In einfachen Silicatgläsern wird diese UV-Absorptionskante durch den Bindungszustand der Sauerstoffionen bestimmt. Befinden sich in Gläsern zusätzliche Elemente (Übergangsmetalle, Seltene Erden), die über nicht an der Bindung beteiligte und somit leicht anregbare Außenelektronen verfügen (z. B. Fe, Mn, Cr, Co), so beobachtet man zusätzliche Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Lichts und die Gläser erscheinen gefärbt. Dennoch bleiben sie im Allgemeinen transparent. Betrachtet man Transmissionsspektren normaler SiO_2 -haltiger Gläser im infraroten Bereich, so stellt man fest, dass sie zunächst einige Absorptionsbanden zeigen und ab etwa $5\ \mu m$ Wellenlänge vollkommen undurchlässig werden. Der Grund für dieses Verhalten ist die Wechselwirkung des Lichts mit Schwingungen der Glasbestandteile, wie z. B. der $Si-O$ -Gruppierung. Ein Beispiel für eine solches der Literatur entnommenes Transmissionsspektrum gibt die Abbildung 4. [Sch88] Aus dieser wird ersichtlich, dass selbst in solchen Bereichen, in denen keine Absorption auftritt, die Lichtdurchlässigkeit des Glases nicht 100 % beträgt. Der Grund für diesen Transmissionsverlust liegt in der an der Oberfläche auftretenden Reflexion.

Fällt ein Lichtstrahl schräg auf eine Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Werkstoffen, so verändert sich die Richtung des Lichtstrahls an der Grenzfläche, der Strahl wird gebrochen. Der Brechungswinkel ε' ist kleiner als der Einfallswinkel ε , wenn die Brechung vom optisch dünneren ins optisch dickere Medium erfolgt und umgekehrt. Nach dem Brechungsgesetz von *Snellius* (Gl. 1) ist das Verhältnis der Sinus beider Winkel eine Konstante, die von der Natur der Stoffe abhängt und gleich dem Verhältnis der Phasengeschwindigkeiten des Lichts in den benachbarten Stoffen ist.

$$\frac{\sin \varepsilon}{\sin \varepsilon'} = \frac{c}{c'} = \textit{konstant} \quad (1)$$

Der Quotient aus der Phasengeschwindigkeit des Lichts im Vakuum c_0 und der Phasengeschwindigkeit des Lichts in der Materie c wird üblicherweise als Brechungsindex n des betreffenden Stoffs bezeichnet. Im Allgemeinen wird aber ein Lichtstrahl an der

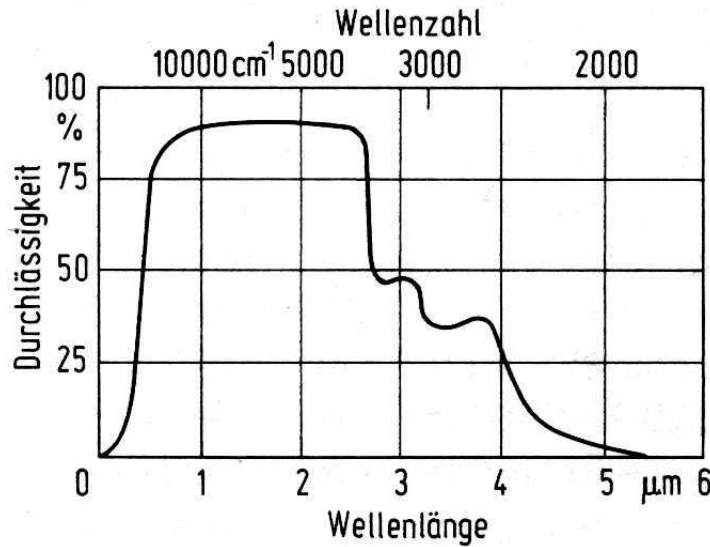


Abbildung 4: Transmissionsspektrum eines handelsüblichen Flachglases (Schichtdicke 1 mm) nach SCHOLZE (Bild 107. in [Sch88])

Grenzfläche zwischen Luft und einem dichteren Medium gebrochen. Setzt man nun den Brechungsindex von Luft angenähert auf $n = 1$, so findet das vereinfachte Brechungsgesetz (Gl. 2) Anwendung.

$$\frac{\sin \varepsilon}{\sin \varepsilon'} = n \quad (2)$$

Allerdings ist der Brechungsindex keine Konstante, sondern hängt von der Wellenlänge des Lichts ab. Diesen Effekt nennt man Dispersion. Im Fall normaler Dispersion nimmt mit steigender Wellenlänge der Brechungsindex ab. Aus diesem Grund verwendet man zur Charakterisierung von Gläsern Licht festgelegter Wellenlänge, welches durch einen Index gekennzeichnet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird von Brechungsindizes die Rede sein, zu deren Bestimmung Licht folgender Wellenlängen verwendet wurde: n_d entspricht Licht mit $\lambda = 587,6 \text{ nm}$ (gelbe He-Linie) und n_D entspricht Licht mit $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ (gelbe Na-Linie).

Gleichzeitig gibt es auch an *jeder* Grenzfläche, auch zwischen Faser und Matrixglas, einen mehr oder weniger intensiv reflektierten Strahl, wobei nach dem Reflexionsgesetz Einfallswinkel und Reflexionswinkel gleich sind. Bei senkrechtem Einfall des Lichts kann das Reflexionsvermögen eines Stoffs nach Gleichung 3 aus seinem Brechungsindex berechnet werden.

$$\mathfrak{R} = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (3)$$

Bei schrägem Lichteinfall ist das Reflexionsvermögen vom Einfallswinkel abhängig.

Gleichen sich die Brechungsindizes der angrenzenden Materialien auf einer Entfernung die größer oder gleich der Lichtwellenlänge ist an, so wird die Reflexion sehr klein. [Her89, Sch88]

Zusätzlich zur Absorption und zur Reflexion bewirken auch die Beugung und die Streuung eine Schwächung des eingestrahnten Lichts. Dabei versteht man unter Beugung die Lichtablenkung, ähnlich der Brechung, durch undurchsichtige periodische Strukturen und größere Objekte, während eine Lichtablenkung an ungeordneten statistischen Objekten, deren Abmessungen oft kleiner als die Wellenlänge sind, als Streuung bezeichnet wird. Bei streuenden Teilchen kann es sich um Atome, Moleküle, Staubpartikel, Kristallite aber auch um Dichte-, Konzentrations- oder Spannungsunterschiede handeln. Aus dieser Aufzählung wird die große Bedeutung der Streuung für die Entwicklung eines transparenten faserverstärkten Glases deutlich.

Fällt also eine ebene Lichtwelle auf ein Teilchen, so wird Licht aus der einfallenden Welle herausgestreut und die Intensität der Primärwelle nimmt ab. Dabei muss die Frequenz des gestreuten Lichts nicht mit der Frequenz des einfallenden Lichts übereinstimmen. So unterscheidet man zwischen elastischer (keine Frequenzänderung) und unelastischer (Frequenzänderung) Streuung. Während die unelastische Streuung in Gläsern, wie Raman- oder Brillouin-Streuung, vor allem zur Strukturuntersuchung genutzt wird, ist die elastische Streuung für die optischen Eigenschaften im sichtbaren Bereich des Lichts von Bedeutung. Zu dieser Gruppe gehören die Mie- und die Rayleigh-Streuung. Der von MIE beschriebene Effekt besagt, dass bei Objekten mit kleineren Radien die gebeugte Intensität die gleiche Winkelverteilung wie die Strahlungscharakteristik eines Dipols besitzt. In Vorwärts- und Rückwärtsrichtung sind die gebeugten Intensitäten also gleich groß. Mit zunehmender Objektgröße wird aber mehr Licht in die Vorwärtsrichtung gebeugt als in die Rückwärtsrichtung, was dazu führt, dass der Stoff, welcher die Streuung verursachenden Objekte beinhaltet, milchig und unter Umständen, aufgrund der asymmetrischen Richtungsverteilung der gestreuten Strahlung, unterschiedlich hell erscheint. Dieser Effekt gilt für Objekte, deren Größe gleich oder größer als ein Zehntel der einfallenden Wellenlänge ist, so dass die von verschiedenen Punkten des Teilchens abgestrahlten Lichtwellen interferieren können und die charakteristischen Abstrahlkeulen entstehen lassen. Sind die Objekte jedoch kleiner als ein Zehntel der Wellenlänge, so dominiert die Rayleigh-Streuung. Bei diesen Objekten (z. B. Molekülen) hat die Struktur keinen Einfluss mehr auf die Abstrahlungscharakteristik. LORD RAYLEIGH fand heraus, dass jedes Teilchen mit der typischen Charakteristik eines Hertzschen Dipols strahlt. Die Amplitude der gestreuten Welle hängt jedoch stark vom Bindungszustand des streuenden Elektrons ab. Da die eintretende Schwächung abhängig von der Wellenlänge ist (kurzwelliges Licht wird viermal stärker gestreut als langwelliges),

kann sie zu einer Färbung des weißen Lichts führen und den untersuchten Stoff farbig erscheinen lassen. [Eic93] Aus diesem Grund muss von vornherein im Fall faserverstärkter Komposite bei auftretenden Dichte-, Konzentrations- oder Spannungsunterschieden an der Faser/Matrix-Grenzfläche, aber auch aufgrund einer Faserbeschichtung an sich mit einer verminderten Transluzenz der Verbunde gegenüber einem homogenen und spannungsfreien Matrixglas gerechnet werden.

5 Verwendete Materialien

Silikatische Gläser besitzen eine ganze Reihe attraktiver Eigenschaften, wie z. B. hohe Härte, geringe Dichte, hoher Verschleißwiderstand, optische Transparenz, aber auch unzureichende Thermoschockbeständigkeit und mechanische Festigkeit die einer Anwendung in technischen Bereichen oft entgegenstehen. Diese Nachteile können durch eine Faserverstärkung ausgeglichen werden. Allerdings kann man nicht beliebige Gläser oder Glaskeramiken mit beliebigen Fasern kombinieren. So spielt bei der Auswahl der Komponenten neben deren mechanischen und evtl. optischen Eigenschaften, der möglichen Oxidationsneigung der Fasern, der chemischen Kompatibilität von Matrix und Faser vor allem der Unterschied in der thermischen Ausdehnung eine entscheidende Rolle. BRÜCKNER [Brü89], der die Entwicklung der faserverstärkten Gläser mit begründet hat, kam zu dem Ergebnis, dass eine Differenz in der thermischen Ausdehnung zwischen Fasern und Matrix von

$$\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_f = +1,5 \cdot 10^{-6} K^{-1} \quad (4)$$

die besten Ergebnisse hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften erwarten lässt. Bei diesem Unterschied schrumpft die Glasmatrix leicht auf die eingelagerten Fasern, behindert diese aber nicht, ihre Verstärkungsmechanismen spielen zu lassen. Folgt man diesem Hinweis und der Tatsache, dass die *SiC*-Fasern einen sehr hohen E-Modul besitzen, so erscheinen Borosilicatgläser und *SiC*-Fasern besonders gut geeignete Partner zu sein. Ein bekanntes System dieser Art ist das *SiC*-faserverstärkte Alkaliborosilicatglas Duran®, welches seit einigen Jahren über den „slurry infiltration“ Prozess kommerziell hergestellt und unter dem Handelsnamen FORTADUR® von der Schott AG, Deutschland vertrieben wird. Da dieser Verbundwerkstoff auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, soll an dieser Stelle näher auf ihn eingegangen werden.

Möchte man jedoch die optische Transluzenz des Matrixglases weitgehend beibehalten und trotzdem eine Faserverstärkung vornehmen, so muss man auch die optischen Eigenschaften, zumindest aber die Brechungsindizes von Matrixglas und Verstärkungsfaser abstimmen. Aus diesem Grund wurde im zweiten Teil der Arbeit mit Glasfasern gearbeitet, die wiederum in das bereits bekannte Borosilikatglas Duran® eingebaut wurden. Auch von ihnen soll in diesem Kapitel die Rede sein.

5.1 Borosilicatglas

5.1.1 Struktur

Die Grundlage aller Borosilicatgläser ist das Dreistoffsystem $Na_2O - SiO_2 - B_2O_3$, wobei neben SiO_2 noch B_2O_3 als Netzwerkbildner fungiert. Dabei sind sie im Gegensatz zu Silicatgläsern mit hohem SiO_2 -Gehalt leichter schmelzbar. Schon B_2O_3 -Gehalte um 2 % verbessern die Einschmelz- und Verarbeitungseigenschaften vieler Gläser erheblich, so dass Gläser mit einem SiO_2 -Gehalt bis zu 80 % technisch problemlos hergestellt werden können. Herausragende Eigenschaften der Borosilicatgläser sind die hohe chemische Beständigkeit, der niedrige thermische Ausdehnungskoeffizient und die damit verbundene gute Beständigkeit gegenüber großen Temperaturschwankungen. Deshalb werden aus ihnen thermisch und chemisch hochbeanspruchte Apparaturen und Geräte hergestellt, welche vor allem als Reaktionsgefäße und Großbehälter in der chemischen Industrie, Labortechnik sowie in der Elektrotechnik eingesetzt werden. Ein Nachteil ist jedoch die hohe Entmischungsneigung vieler Borosilicatgläser. Um diese zu verringern, wird vielen Gläsern Al_2O_3 zugesetzt (Pyrex®-Typ-Gläser³). Steuert man die Entmischung aber bewusst, so kann durch ein Auslaugen der Boratphase ein hoch SiO_2 -haltiges Glas entstehen (Vycor®-Typ-Gläser⁴). Die Zusammensetzung typischer Borosilicatgläser vom Pyrex®-Typ ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Zusammensetzung typischer Borosilicatgläser (Pyrex®-Typ), nach [Ill83];
Angaben in Ma%

SiO_2	78,3 ... 80,5	MgO	0 ... 2,0
B_2O_3	10,3 ... 12,8	CaO	0,1 ... 1,4
Na_2O	3,5 ... 6,6	K_2O	0,2 ... 1,0
Al_2O_3	1,7 ... 3,1		

Die positiven Eigenschaften vieler Borosilicatgläser beruhen auf einer Erscheinung, die Borsäureanomalie genannt wird. Dabei wird die Mobilität der Alkaliionen bis zu einem bestimmten Alkaligehalt gehemmt. Das heißt, baut man in ein B_2O_3 -Glas z. B. Na_2O ein, so findet entgegen allgemeiner Erfahrungen im System $Na_2O - SiO_2$ keine Ausbildung von Trennstellen und eine damit verbundene Auflockerung der Struktur statt, sondern sie verfestigt sich.

³Pyrex®: Markenname der Fa. Corning, USA

⁴Vycor®: Markenname der Fa. Corning, USA

Reines B_2O_3 -Glas besteht aus einem regellosen Netzwerk dreidimensional verknüpfter $[BO_3]$ -Gruppen. Ein Einbau von Alkalioxiden bewirkt zunächst den Übergang von $[BO_3]$ -Gruppen in $[BO_4]$ -Tetraeder, wobei z. B. ein Na_2O die Umbildung von je zwei $[BO_3]$ -Gruppen in $[BO_4]$ -Tetraeder bewirkt. Diese sind wiederum dreidimensional zu einem Raumnetz verknüpft, und führen somit zu einer Verfestigung des Netzwerkes. Erst ein Einbau von mehr als 16 Mol% Na_2O führt zur Ausbildung von Trennstellen und somit zur Auflockerung des Netzwerkes. [Vog92]

Aufgrund dieser Borsäureanomalie zeigen Eigenschaftswerte, wie thermischer Ausdehnungskoeffizient, Dichte, Transformationstemperatur und Erweichungsbereich, in Abhängigkeit vom Alkaligehalt Maxima, Minima oder Knicke im Kurvenverlauf. Viele technisch bedeutende Gläser im System $Na_2O - SiO_2 - B_2O_3$ liegen aufgrund des Minimums in der thermischen Ausdehnung auf der Anomaliegeraden.

5.1.2 Elektrische Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit eines Stoffes wird von der Bewegung freier Ladungsträger (Ionen, Elektronen) im Stoff bestimmt. Diese Stoffeigenschaft wird durch die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ gekennzeichnet. Sie stellt die Leitfähigkeit eines Kubus von 1 cm Kantenlänge dar und wird in $\Omega^{-1}cm^{-1}$ angegeben .

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

Der reziproke Wert dieser spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wird als spezifischer elektrischer Widerstand ρ bezeichnet und trägt die Einheit Ωcm (siehe Gl. 6). Er kann mit einfachen Mitteln aus dem elektrischen Widerstand eines Körpers (R), seiner Länge (l) und seiner Querschnittsfläche (A) berechnet werden und wird im allgemeinen als Größe zur Charakterisierung des Leitfähigkeitsvermögens angegeben.

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (6)$$

Die elektrische Leitfähigkeit eines Glases hängt von der Konzentration und der Beweglichkeit der im Glas vorhandenen Kationen ab. Dabei spielen die als Netzwerkwandler wirkenden Alkaliionen eine übergeordnete Rolle. Diese sind vorwiegend ionisch gebunden und besitzen so eine gewisse Beweglichkeit. Damit bewirken sie eine geringe elektrische Leitfähigkeit der meisten Gläser. Jedoch wird diese wesentlich von der Struktur des Glases, seiner Viskosität und der Größe bzw. der Dietzelschen Feldstärke der vorhandenen Kationen bestimmt. Befindet sich das Glas im festen Zustand (Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur), so sind die Bindungen im Netzwerk so

starr, dass die Bewegungsmöglichkeiten der Kationen und damit die elektrische Leitfähigkeit auf ein Minimum sinken. Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur variieren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zwischen 10^6 bis $10^{30} \Omega cm$, wobei die meisten technischen Gläser einen spezifischen elektrischen Widerstand zwischen 10^{10} und $10^{19} \Omega cm$ besitzen [Ill83]. Damit zählen Gläser zur Gruppe der Isolatoren. Nicht zu vernachlässigen ist jedoch der Anteil der Oberflächenleitfähigkeit. Diese Oberflächenleitfähigkeit wird durch Reaktionen der Atmosphärenfeuchtigkeit mit der Glasoberfläche bedingt. Somit ist sie besonders stark von der Glaszusammensetzung abhängig und macht sich vor allem bei alkalireichen Gläsern bemerkbar. Es wurde bereits festgestellt, dass bei Kalk-Natrongläsern die Oberflächenleitfähigkeit mit steigender Luftfeuchtigkeit um bis zu sieben Zehnerpotenzen zunehmen kann [Sch88].

5.1.3 Eigenschaften des Duran®-Glas

Das für die Arbeit verwendete Borosilicatglas Duran® der Schott AG ist ein im Laborgerätebau sehr häufig verwendetes Glas. Es zeichnet sich durch eine ausgesprochen gute Temperaturwechselbeständigkeit aus, welche Anwendungstemperaturen selbst für starkwandige Artikel von bis zu $200^\circ C$ erlauben. Außerdem ist das Duran®-Glas höchst beständig gegen Wasser und Säuren. Einige relevante Eigenschaften sowie seine chemische Zusammensetzung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Eigenschaften [Sch01] und chemische Zusammensetzung des Glases Duran® der Schott AG

EIGENSCHAFTEN		CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG	
Tg	$520^\circ C$	Verbindung	Gehalt in <i>Ma%</i>
$\alpha_{200-300^\circ C}$	$3,3 \cdot 10^{-6}/K$	<i>SiO₂</i>	79,7
Dichte	$2,23 g/cm^3$	<i>B₂O₃</i>	10,3
n_d	1,473	<i>Na₂O</i>	5,2
E-Modul	63 <i>GPa</i>	<i>Al₂O₃</i>	3,1
log des elektr. Volumenwiderstandes in Ωcm bei		<i>MgO</i>	0,9
		<i>CaO</i>	0,8
250 $^\circ C$	8		
350 $^\circ C$	6,5		

Alle in dieser Arbeit erwähnten Verbundkörper wurden mit dem Duran®-Glas als Matrixwerkstoff hergestellt. Für die am Institut für Keramische Werkstoffe erfolgte Verbundprobenherstellung wurde das Glas als Pulver mit einer Teilchengröße $d_{99} \leq 63 \mu m$ verwendet, welches direkt bei der Schott AG erworben wurde.

5.2 Siliciumcarbidfasern

5.2.1 Herstellung und Struktur

Wenn von Siliciumcarbidfasern die Rede ist, muss man zunächst unterscheiden, ob es sich um Siliciumcarbidfasern handelt, die über das Schmelzspinnverfahren präkeramischer Polymere hergestellt werden oder um solche, die über die chemische Gasphasenabscheidung auf einem Trägerfaden (Seele, meist aus Kohlenstoff oder Wolfram) abgeschieden werden. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal, neben der Herstellungsart und der „fremden“ Seele, ist der erheblich größere Faserdurchmesser der letzteren Fasern ($d > 100 \mu\text{m}$), welcher zu einer deutlich eingeschränkten Flexibilität führt, so dass sie nur als Einzelfilamente verarbeitbar sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch nur solche Siliciumcarbidfasern eingesetzt, die mit Hilfe des Schmelzspinnverfahrens hergestellt wurden und als Polyfilamentrovings mit bis zu 1000 Einzelfasern vorlagen. Das Schmelzspinnverfahren ist besonders für die Herstellung nichtoxidischer Fasern von Bedeutung. In Abbildung 5 ist der Herstellungsprozess schematisch dargestellt. Als Ausgangsstoffe dienen polymere metallorganische Precursorverbindungen, wie Polycarbosilane im Fall der Nicalon^{®5} *SiC*-Fasern bzw. Polytitanocarbosilane zur Herstellung von Tyranno^{®6} *SiC*-Fasern. Der Spinnprozess läuft bei ca. 300°C unter inerter Atmosphäre ab. Danach werden die polymeren „Grünfasern“ durch eine Vernetzung der Polymerketten mittels Sauerstoff gehärtet, um sie unschmelzbar zu machen, und anschließend unter strömender Inertgasatmosphäre pyrolysiert. Im letzten Herstellungsschritt werden die *SiC*-Fasern zur besseren Handhabung oberflächlich mit einer polymeren Schutzschicht (ca. 1 *Ma*%), der Faserschlichte, versehen. Als Endlosfasern werden sie in Bündeln mit bis zu 1000 Einzelfilamenten gehandelt.

Die so erhaltenen Nicalon[®]-Fasern bestehen aus den drei Elementen $\text{Si}-\text{C}-\text{O}$, die etwa in der Zusammensetzung $\text{Si}_3\text{C}_4\text{O}$ vorliegen. Der Überschuss an Kohlenstoff (Molverhältnis $\text{Si} : \text{C} = 1 : 1,29$) ist dem Umstand geschuldet, dass der Polycarbosilanprecursor als organische Verbindung große Mengen an Kohlenstoff besitzt. Eine röntgenographische Phasenanalyse zeigte, dass als Hauptkomponente $\beta - \text{SiC}$ vorhanden ist. Ein Teil des überschüssigen Kohlenstoffs ist in Form von Graphit-Nanokristallen frei dispergiert, während der Rest zusammen mit dem Sauerstoff in Tetraedern verschiedener Koordination ($\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$, $0 < x < 4$) vorliegt. Somit besteht die Faser überwiegend aus ultrafeinen Partikeln (Partikelgröße ca. 2 nm) aus *SiC*, SiO_2 und Kohlenstoff. Diese Partikeln sind in der dicht gebundenen Struktur gleichmäßig fein verteilt. [Ish91, Lew91] Man kann die Nicalon[®]-Fasern also durchaus als Nanoverbunde interpretieren.

⁵Nicalon: Markenname der Fa. Nippon Carbon Co. Ltd., Japan

⁶Tyranno: Markenname der Fa. UBE Industries Ltd., Japan

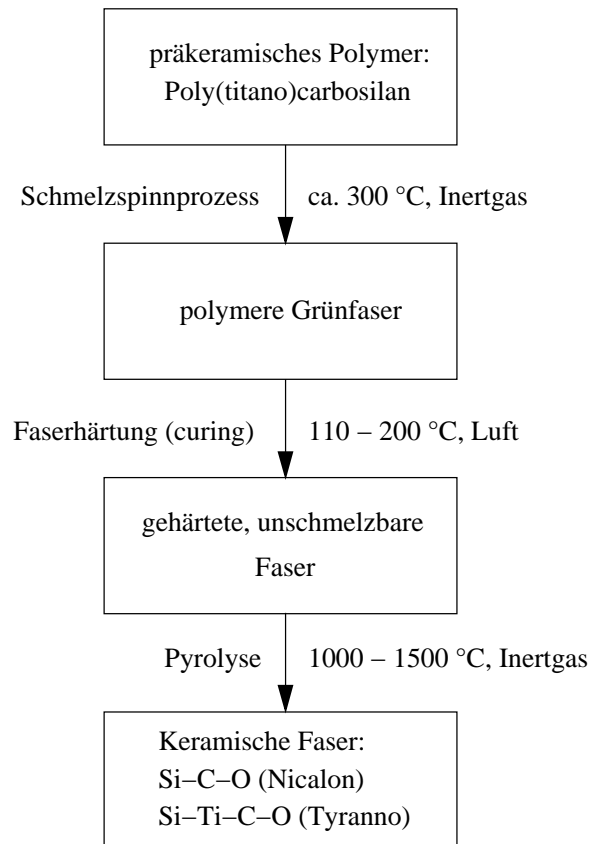


Abbildung 5: Herstellung von Siliciumcarbidfasern über das Schmelzspinnverfahren

LECOUSTUMER [LeC93] bestätigt, dass die Fasern zu 55 *Ma%* aus $\beta - SiC$ Kristallen (durchschnittlicher Durchmesser 1,6 *nm*) bestehen. Daneben setzen sie sich zu 40 *Ma%* aus einer intergranularen Phase der Zusammensetzung $SiO_{1,15}C_{0,85}$ und zu 5 *Ma%* aus freiem Kohlenstoff zusammen. Dieser freie Kohlenstoff besteht aus einzelnen aromatischen Einlagerungen mit weniger als 1 *nm* Durchmesser und mit 2 bis 3 turbostratisch angeordneten aromatischen Schichten.

Chemische Analysen von Tyranno®-Fasern zeigten eine ähnliche Zusammensetzung wie die bereits diskutierten Nicalon®-Fasern, jedoch mit etwas mehr Sauerstoff und ca. 2 *Ma%* *Ti* auf Kosten des Siliciums (Tab. 4). Dennoch bestehen sie überwiegend aus einer amorphen $Si - Ti - C - O$ Phase, welche nur sehr geringe Mengen an $\beta - SiC$ (Die Kristallisationstendenz von SiC ist durch Diffusionskomponenten stark herabgesetzt.) und freiem Kohlenstoff enthält. Zusätzlich sind noch TiC -ähnliche Strukturen zu finden. [Lip91, Hir97]

In den letzten Jahren kamen zudem sauerstoffärmere SiC -Fasern (Tyranno LoxM® und Hi-Nicalon®) auf den Markt, die eine geringere Anfälligkeit gegenüber inneren

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung verschiedener *SiC*-Fasertypen, nach [Van98, Lip91] (Angaben in *Ma%*)

Faser	Curing-Methode	<i>Si</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Ti</i>
Nicalon®	Oberflächenoxidation	58	31	11	-
Hi-Nicalon®	Elektronenstrahlhärten unter Helium	63,7	35,8	0,5	-
Tyranno®	Oberflächenoxidation	50	30	18	2
Tyranno LoxM®	Elektronenstrahlhärten unter Helium	54	32	12	2

Tabelle 5: Eigenschaften verschiedener *SiC*-Fasertypen, nach [Car94, Ind93]

Faser	Durchmesser (μm)	Dichte (g/cm^3)	Zugfestigkeit (GPa)	E-Modul (GPa)	α ($10^{-6} K^{-1}$)	ρ (Ωcm)
Nicalon®	10 - 20	2,3 - 2,55	2,5 - 3,0	180 - 270	3,1	$10^2 - 10^6$
Tyranno®	8 - 13	2,3 - 2,4	3,0 - 3,6	170 - 190	3,1	$10^0 - 10^7$

Redoxprozessen und somit eine bessere Hochtemperaturbeständigkeit aufweisen. Der niedrigere Sauerstoffgehalt der Fasern konnte durch eine Faserhärtung mittels Elektronenstrahl unter Heliumatmosphäre erreicht werden. [Ish94, Hir97]

5.2.2 Für die Arbeit relevante Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften einer *SiC*-Faser werden vor allem durch mögliche polymere Verunreinigungen oder Beschädigungen der ansonsten glatten Faseroberfläche bestimmt. Die Faser ist chemisch extrem stabil und kann aufgrund ihrer ausgezeichneten Flexibilität und ihrer glatten Oberfläche textil verarbeitet werden. Des Weiteren verhält sie sich nahezu ideal elastisch und bricht spröde. Dabei besitzt sie hohe Festigkeitswerte und einen großen E-Modul (siehe Tabelle 5). Ihre guten mechanischen Eigenschaften behält sie auch bei hohen Temperaturen. Sie ist im Allgemeinen unter inerten Bedingungen bis ca. 1200 °C ohne wesentliche Festigkeitsverluste einsetzbar, während sie in einer oxidierenden Umgebung ebenfalls problemlos bis ca. 1000 °C eingesetzt werden kann. Zur Degradation bei hohen Temperaturen führt eine Kristallbildung und ein vermehrtes Kristallwachstum. Zusätzlich findet unter oxidierenden Bedingungen eine Reaktion des in der Faser vorhandenen freien Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff

der Umgebung und eine Oxidation des SiC statt.

Unter Vakuum oder inerten Bedingungen erfolgt die Faserdegradation im Fall der Nicalon®-Faser vor allem über eine Reaktion des freien Kohlenstoffs mit dem durch den Härtingsprozess eingebrachten Sauerstoffanteil in der Faser ($C + SiO_2 \rightarrow CO + SiO$), wobei die intergranulare Phase in SiC_4 - und SiO_4 -Tetraeder übergeht. Auch die eigentliche Mikrostruktur aus $\beta - SiC$ und SiO_2 (Cristobalit) verliert bei hohen Temperaturen im Vakuum oder unter Inertgas Sauerstoff in Form von SiO und CO . So bleibt letztendlich eine mikroporöse $\beta - SiC$ kristalline Faser mit sehr geringer Festigkeit übrig. Außerdem wachsen auch hier die SiC -Kristallite und der in der Faser vorhandene freie Kohlenstoff wird in seiner Struktur modifiziert. Das heißt, der zunächst wahllos verteilte Kohlenstoff richtet sich aus und bildet ein Netzwerk um die SiC -Kristallite. Dieses mehr oder weniger kontinuierliche Netzwerk besteht aus mehreren in sich verdrehten graphitartig angeordneten Ebenen. Man bezeichnet diese Art der Kohlenstoffstruktur auch als turbostratischen Kohlenstoff.

Tyranno®-Fasern verhalten sich ähnlich, wobei das in der Struktur zusätzlich vorhandene Titan noch mit dem freien Kohlenstoff zu TiC reagiert. [Lew91, LeC93, Mon90]

Betrachtet man die elektrischen Eigenschaften einer SiC -Faser, so zeigt sie ein ausgesprochen typisches Halbleiterverhalten. Sie besitzt einen negativen Temperaturkoeffizienten, d. h. der spezifische elektrische Widerstand verringert sich mit ansteigender Umgebungstemperatur.

In einer Arbeit von ISHIKAWA [Ish91] wird der Bereich des spezifischen elektrischen Widerstandes von Nicalon®-Fasern mit $10^2 - 10^6 \Omega cm$ angegeben, je nachdem welcher Temperatur die Fasern nach der Herstellung ausgesetzt wurden. BOUILLON et al. [Bou91] untersuchten die elektrische Leitfähigkeit verschiedener aus Polycarbosilanen hergestellter SiC -Werkstoffe in Abhängigkeit von der Temperatur. Als erstes erkannten sie, dass sämtliche Änderungen des Leitfähigkeitsverhalten der untersuchten Werkstoffe bei Umgebungstemperaturen zwischen 20 und 600 °C reversibel verlaufen. Des Weiteren fanden sie heraus, dass nicht nur die Größenordnung der elektrischen Leitfähigkeit an sich sondern auch deren Abhängigkeit in Bezug auf die Umgebungstemperatur stark von der Pyrolysetemperatur der Polycarbosilane abhängt. Das heißt, mit zunehmender Pyrolysetemperatur verbessert sich die elektrische Leitfähigkeit vom Isolator bis hin zu quasimetallischem Verhalten. Gleichzeitig nimmt aber das Vermögen des SiC -Werkstoffs, seine elektrische Leitfähigkeit bei steigender Umgebungstemperatur zu verbessern, ab. Diese drastische Eigenschaftsänderung wird u. a. mit dem zunächst (niedrige Pyrolysetemperatur) stark gebundenen Kohlenstoff erklärt, der später (hohe Pyrolysetemperatur) als freier Kohlenstoff in der Struktur vorliegt. Auch OKANO [Oka89] beobachtete ähnliche Effekte in Abhängigkeit von der Sintertemperatur poly-

kristallinen Siliciumcarbids. In diesem Zusammenhang steht auch eine Arbeit von DELVERDIER [Del93], der den Einfluss des in polymerabgeleiteten *SiC*-Materialien vorhandenen freien Kohlenstoffs und seine konkrete Struktur auf das Leitfähigkeitsverhalten dieser Werkstoffe untersucht hat. Dabei stellte er fest, dass gerade bei *SiC*-Fasern der anfängliche Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Temperaturerhöhung vom Verhalten des in den Fasern vorhandenen freien Kohlenstoff bestimmt wird. Erst bei Temperaturen größer als 1400 °C wird die elektrische Leitfähigkeit wesentlich von der inzwischen nahezu komplett auskristallisierten *SiC*-Phase bestimmt. So ist es also nicht nur möglich, die elektrischen Eigenschaften der *SiC*-Fasern bei der Herstellung definiert einzustellen (Tab. 5), sondern sie können auch hinterher durch eine geeignete Wärmebehandlung in gewissem Rahmen weiter verändert werden.

In einer weiteren Arbeit erwähnt ISHIKAWA [Ish94] ebenfalls den Einfluss der thermischen Vorbehandlung der Fasern auf deren elektrische Eigenschaften und analysiert die dielektrischen Eigenschaften von Faserverbunden in Abhängigkeit vom spezifischen elektrischen Widerstand der Fasern und damit von der Faservorbehandlung.

In einer Veröffentlichung von NARISAWA [Nar95] zum gleichen Thema wird über elektrische Messungen an Tyranno-Fasern berichtet, welche definierten Temperaturbehandlungen unterzogen wurden. Auch er fand eine Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes der Fasern von der Art der Faservorbehandlung.

5.2.3 Konkrete Eigenschaften der verwendeten Tyranno® Siliciumcarbidfasern

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten *SiC*-Fasern der Fa. UBE Ltd., Japan werden unter dem Handelsnamen Tyranno® TM-D1E08PX bzw. TM-S1C16PX vertrieben, wobei der zuerst genannte Fasertyp zur Probenherstellung hier am Institut für Keramische Werkstoffe der TU Bergakademie Freiberg (IKW) eingesetzt wurde, während der zweite Fasertyp Bestandteil der bei der Schott AG hergestellten Proben war. Interessante Eigenschaftswerte dieser Fasern sind in Tabelle 6 gegeben. Beide Fasertypen unterscheiden sich deutlich im Wert ihrer spezifischen elektrischen Widerstände. Während der am IKW verwendete Fasertyp einen hohen spezifischen elektrischen Widerstand besitzt, zeichnen sich die bei der Schott AG verwendeten Fasern durch einen vergleichsweise niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand aus. Beide Fasern bieten damit die für die entsprechenden Verbunde vorgesehenen Versuche benötigten Voraussetzungen. So wird aufgrund der unterschiedlichen Einsatzbedingungen im Fall der kommerziellen Verbunde der Schott AG mit einer Erhöhung des elektrischen Probenwiderstandes während der mechanischen Belastung aufgrund von Faserbrüchen gerechnet, während für

Tabelle 6: Eigenschaften der zwei verwendeten *SiC*-Fasertypen der Fa. UBE Ltd.
(Angaben des Herstellers [Ube96])

	TM-D1E08PX	TM-S1C16PX
Filamentdurchmesser	11 μm	12,5 μm
Anzahl der Einzelfilamente je Bündel	800	1600
Dichte	2,37 g/cm^3	2,45 g/cm^3
$\alpha_{20/300}$	$3,1 \cdot 10^{-6}/K$	$3,1 \cdot 10^{-6}/K$
Zugfestigkeit	3.05 GPa	2,98 GPa
Bruchdehnung	1,6 - 1,7 %	1,5 - 1,6 %
E-Modul	182 GPa	187 GPa
spezifischer elektrischer Widerstand	$1,9 \cdot 10^3 \Omega cm$	17 Ωcm
eingesetzt von	IKW	Schott AG

die am Institut für Keramische Werkstoffe hergestellten Modellverbunde, die zur Detektion von Temperaturgradienten entwickelt wurden, eher eine Widerstandsverringerng aufgrund der anliegenden Temperaturerhöhung erwartet wird.

5.3 Glasfasern

5.3.1 Herstellung und strukturelle Besonderheiten

Glasfasern sind ein relativ leicht herzustellendes Material und werden mittlerweile als Massenprodukt zur Verstärkung von Polymeren in vielen Bereichen der Wirtschaft (Bauwesen, Druckbehälterbau etc.) eingesetzt. Im Allgemeinen werden die Fasern nach dem Düsenziehverfahren in trichterförmigen direkt beheizten Platinwannen gefertigt. Die Wanne wird dabei mit einem homogenen Glas als Schmelze direkt aus einer Schmelzwanne oder in Form von Kugeln oder Pellets gespeist. An der Unterseite der Wanne befinden sich die Löcher (Düsen), aus denen das Glas aufgrund der Schwerkraft fließt und dabei Fäden bildet. Diese können dann zusammengefasst und auf Spulen gewickelt werden.

Eine Abwandlung dieser Methode besteht in der Fertigung von Glasstäben, aus denen dann in einem zweiten Arbeitsschritt Fasern gezogen werden. Der endgültige Faserdurchmesser ist in beiden Fällen abhängig vom Durchmesser der Düsen, der Viskosität der Glasschmelze, welche wiederum von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur abhängt, der Glasmenge in der Platinwanne und der Ziehgeschwindigkeit. Die fertigen Fasern werden abschließend mit einem organischen Überzug (Schlichte) versehen, der sie in erster Linie vor Oberflächenschädigungen schützen soll, und auf

Spulen gewickelt. [Mal88, Cha98]

Auf jeden Fall muss bei Glasfasern beachtet werden, dass sie sich in einem eingefrorenen Zustand höherer Temperatur befinden. Sie besitzen laut DEEG und DIETZEL [Dee55b] eine kleinere Dichte, einen kleineren E-Modul, eine größere Dehnbarkeit (Dehnung) und eine höhere Festigkeit als das entsprechende vollständig relaxierte Ausgangsglas. Die Ursache für die geringere Dichte sehen DEEG und DIETZEL in der „sperrigeren Struktur (geringerer Vernetzungsgrad)“, während die höhere Festigkeit und die bessere Dehnbarkeit ihre Ursache in der anisotropen Ausbildung der Struktur haben. Allerdings ist dieser Zwangszustand, in dem sich die gesamte Struktur befindet, zeitabhängig. Eine zusätzliche Temperaturerhöhung, z. B. durch eine Wärmebehandlung, beschleunigt die Veränderungen.

5.3.2 Glasfasern als Verstärkungsmaterial

Seit mehr als 40 Jahren sind Glasfasern als Verstärkungsmaterial für Kunststoffe bekannt. Zwar haftete ihnen lange Zeit der Nachteil einer viel zu geringen Steifigkeit und Temperaturbeständigkeit im Vergleich zu Kohlenstofffasern an, um für die an faserverstärkten Werkstoffen hauptsächlich interessierte Luft- und Raumfahrttechnik interessant zu erscheinen, aber seit im Automobil- und Fahrzeugbau versucht wird, durch den Einsatz neuer leichter Materialien den Treibstoffverbrauch zu senken, erleben sie eine Renaissance. So sind Glasfasern deutlich preiswerter als die bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften qualitativ hochwertigeren Kohlenstoff- und *SiC*-Fasern. Diese Eigenschaft aber macht die Glasfasern für die Fahrzeugindustrie interessant, da hier ein erfolgreicher Einsatz vor allem von kostengünstigen Materialien und einfachen Verarbeitungsmethoden abhängt. Inzwischen gibt es auch eine ganze Reihe von temperaturbeständigen Glasfasern (z. B. hoch *SiO₂*-haltige Fasern), die außerdem eine ausreichend gute mechanische Festigkeit besitzen. So werden heute glasfaserverstärkte Polymere produziert, die neben geringen Kosten auch eine hohe spezifische Festigkeit und Steifigkeit, ein exzellentes Korrosions- und Energieaufnahmeverhalten sowie sehr gute Ermüdungseigenschaften besitzen. [Fit92, Nef99]

Neben der Möglichkeit, Polymere mit Glasfasern zu verstärken, besteht nun aber im Hinblick auf die Entwicklung eines lichtdurchlässigen Komposits die Idee, Glasfasern auch als Verstärkungskomponente in Gläsern einzusetzen. Hierzu existiert eine Arbeit, welche sich direkt mit der Entwicklung solcher Verbunde beschäftigt. LEUTBECHER [Leu00, Leu01] untersuchte an der TU Ilmenau generell den Weg der Verstärkung von Gläsern mit oxidischen Fasern. Dabei verwendete er mit Kohlenstoff beschichtete Nextel 440®-Fasern und S-Glasfasern. So erhielt er zwar keine transluzenten Komposite,

konnte aber durch Festigkeitsuntersuchungen nachweisen, dass sich diese Art von Fasern zur Glasverstärkung eignet.

Aber natürlich ist nicht jede Glasfaser gleich gut geeignet. Es müssen auf jeden Fall bestimmte Materialanforderungen vor allem hinsichtlich thermischer Beständigkeit erfüllt sein, um eine Faserverstärkung zu erreichen. Man denke nur an die zum Teil sehr niedrigen Transformations- und Schmelztemperaturen einiger Glasfasertypen, die bereits die erfolgreiche Herstellung eines Materialverbundes verhindern würden. Das heißt, die Fasern müssen in jedem Fall thermisch beständiger sein als das Matrixglas, damit sie den Herstellungsprozess unbeschadet überstehen können. Ebenso muss, wie bei anderen Fasern auch, beachtet werden, dass keine Reaktionen oder unerwünschte Diffusionserscheinungen an der Faser/Matrix-Grenzfläche auftreten, die ein „Zusammenschweißen“ beider Materialien begünstigen würden. Das Gleiche gilt auch für den Unterschied in der thermischen Ausdehnung von Faser und Matrix, der möglichst gering sein sollte. Und zusätzlich sollte im Fall der Entwicklung lichtdurchlässiger Verbundwerkstoffe auch die Differenz der Brechzahlen beider Materialien ein Minimum erreichen.

5.3.3 Eigenschaften der verwendeten Quarzglasfasern

Für die hier beschriebenen Arbeiten zur Entwicklung transluzenter glasfaserverstärkter Gläser sollte auf bereits bekannte Herstellungstechniken und kommerziell erhältliche Ausgangsmaterialien zurückgegriffen werden. Deshalb wurden Fasern gesucht, deren Brechzahlen ähnlich der des Matrixglases liegen und die einen konventionellen Herstellungsprozess sowie eine unkomplizierte CVD-Beschichtung ermöglichen. Unter diesen Maßgaben wurden die folgenden zwei Quarzglas-Fasertypen ausgewählt: erstens eine neuartige Faser mit Namen belCoTex® der Firma belChem fiber materials GmbH aus Freiberg und zweitens, da diese zwar in der Brechzahl sehr gut zum Matrixglas Duran® passenden Fasern eine vergleichsweise geringe mechanische Festigkeit besitzen, als Alternative die Faser Quartzel® der Firma Saint-Gobain Quartz S.A., Frankreich. Tatsächlich besitzen diese Fasern einen höheren E-Modul und eine bessere Zugfestigkeit als die belCoTex®-Fasern, während der für die optischen Eigenschaften der Verbundwerkstoffe wichtige Brechungsindex nur unwesentlich von dem der belCoTex®-Fasern abweicht, so dass mit besseren Festigkeitswerten für die Verbunde, zwar eventuell auf Kosten der Transluzenz, gerechnet wurde.

Eine Grundvoraussetzung für die Wahl dieser beiden Fasern war, neben den Brechzahlen, ihre außerordentlich gute Temperaturbeständigkeit ($T_g > 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) gegenüber der favorisierten Glasmatrix Duran®. Damit konnten eine konventionelle Probenherstellung und ein unkomplizierter CVD-Prozess zur Faserbeschichtung garantiert werden.

Tabelle 7: Eigenschaften und chemische Zusammensetzung der zwei verwendeten Quarzglasfasertypen (*Herstellerangaben [bel99, Sai00])

	belCoTex® belChem fiber materials GmbH	Quartzel® Saint-Gobain Quartz S.A.
Filamentdurchmesser*	9 μm	9 μm
Dichte*	2,1 g/cm^3	2,2 g/cm^3
$\alpha_{20/300}$	$0,5 \cdot 10^{-6}/K$	$0,54 \cdot 10^{-6}/K^*$
Zugfestigkeit	0,4 GPa	1,0 GPa
Bruchdehnung	2,3 %	1,9 %
E-Modul	19 GPa	57 GPa
n_D	1,464	1,4605
T_{max}^{7*}	1100 $^{\circ}C$	1050 $^{\circ}C$
chemische Zusammen- setzung*	94,5 % SiO_2 4,5 % Al_2O_3 < 0,5 % Na_2O < 0,5 % Sonstiges	> 99,99 % SiO_2

Dafür wurden allerdings sowohl ein erheblicher Unterschied im thermischen Ausdehnungsverhalten von Fasern und Matrixglas als auch eine im Fall der belCoTex®-Fasern geringe mechanische Festigkeit der Verstärkungsfasern in Kauf genommen. Die wichtigsten Eigenschaften beider Fasertypen werden in Tabelle 7 dargestellt.

Während es sich bei den Quartzel®-Fasern um ein aus reinen Quarzkristallen schmelztechnisch produziertes Material handelt [Sai00], wurden die belCoTex®-Fasern nach dem Vycorprozess aus einem Borosilicatglas hergestellt und bestehen lt. Hersteller aus mit „ Al_2O_3 modifizierter Kieselsäure“ [bel99]. Bei dem Vycorprozess erfolgt eine Behandlung des Ausgangsglases mit Mineralsäuren, wobei die Natriumboratphase nahezu vollständig gelöst wird und ein hoch poröses SiO_2 -Gerüst übrigbleibt. Durch eine nachträgliche Erhitzung auf etwa 1100 $^{\circ}C$ sintert das poröse Glas unter Volumenkontraktion zu einem fast reinen Kieselglas zusammen. [Vog92]

Für die Arbeiten lagen die belCoTex®-Fasern als Stapelfasergarn vor. Dieses besaß keine Schlichte. Die Quartzel®-Fasern hingegen waren mit einer organischen Schlichte versehen, welche bei 800 $^{\circ}C$ in einem Rohrofen unter Luftsauerstoff kontinuierlich entfernt werden konnte. Sie wurden als Roving bestehend aus Endlosfilamenten verarbeitet.

⁷vom Hersteller empfohlene maximale Einsatztemperatur

5.4 Besonderheiten an der Faser/Matrix-Grenzfläche

In jedem faserverstärkten Verbundwerkstoff existiert ein Übergangsbereich zwischen der Matrix und der eingelagerten Phase, die sogenannte Zwischenschicht oder „interface“. Diese ist nicht nur für die mechanischen Kennwerte mitverantwortlich, sondern sie kann auch wesentlich die elektrischen und/oder optischen Eigenschaften des Verbundes mitbestimmen. Aus diesem Grund verdient sie eine gesonderte Betrachtung.

Eine Zwischenschicht kann zum einen künstlich vor dem Herstellungsprozess z.B. durch das Einbringen eines Haftvermittlers oder einer Reaktionsbarriere (z. B. über eine Faserbeschichtung) beeinflusst werden oder sich während des Herstellungsprozesses ohne direkten äußeren Einfluss, *in situ*, entwickeln. In jedem Fall aber wird in einem starken Verbund eine Schwachstelle definiert erzeugt. Die Natur der Bindung zwischen Faser und Matrix hängt von vielen Gegebenheiten (Faseroberflächenmorphologie, Atomanordnung, Molekularaufbau von Faser und Matrix, chemische Verträglichkeit von Faser und Matrix, Diffusionswahrscheinlichkeit einzelner Elemente etc.) ab und ist für jedes Faser/Matrix-System spezifisch. Daher kann die Bindung zwischen Faser und Matrix auf verschiedenen Mechanismen beruhen, wobei in der Regel nicht nur ein Mechanismus allein für die Faser/Matrix-Bindung in einem System verantwortlich ist. Im Nachfolgenden sind mögliche Bindungsmechanismen aufgeführt [Kim98]:

- Adsorption und Benetzung
- elektrostatische Anziehung
- chemische Bindung zwischen Gruppe A auf der einen Oberfläche und Gruppe B auf der anderen Oberfläche
- Reaktionsbindung (Ausbildung einer neuen Verbindung)
- mechanische Verankerung

Während wie im vorliegenden Fall der Faserverstärkung mithilfe von Glasfasern die Faserbeschichtungen mittels CVD vor der Verbundherstellung erzeugt werden mussten, um Grenzflächeneigenschaften bewusst zu steuern, bildet sich bei *SiC*-faserverstärkten Gläsern während des Heißpressens unter Inertgas eine kohlenstoffreiche Zwischenschicht an der Faser/Matrix-Grenzfläche. Diese besteht aus sogenanntem turbostratischen Kohlenstoff, wie er in der Abbildung 6 schematisch dargestellt ist. Strukturell gesehen besteht turbostratischer Kohlenstoff, ebenso wie der Graphit, aus einer zweidimensionalen Wabenstruktur. Nur stehen hierbei die individuellen Kohlenstoffebenen nicht miteinander in unmittelbarer Wechselbeziehung sondern sind zueinander verdreht. Für diese

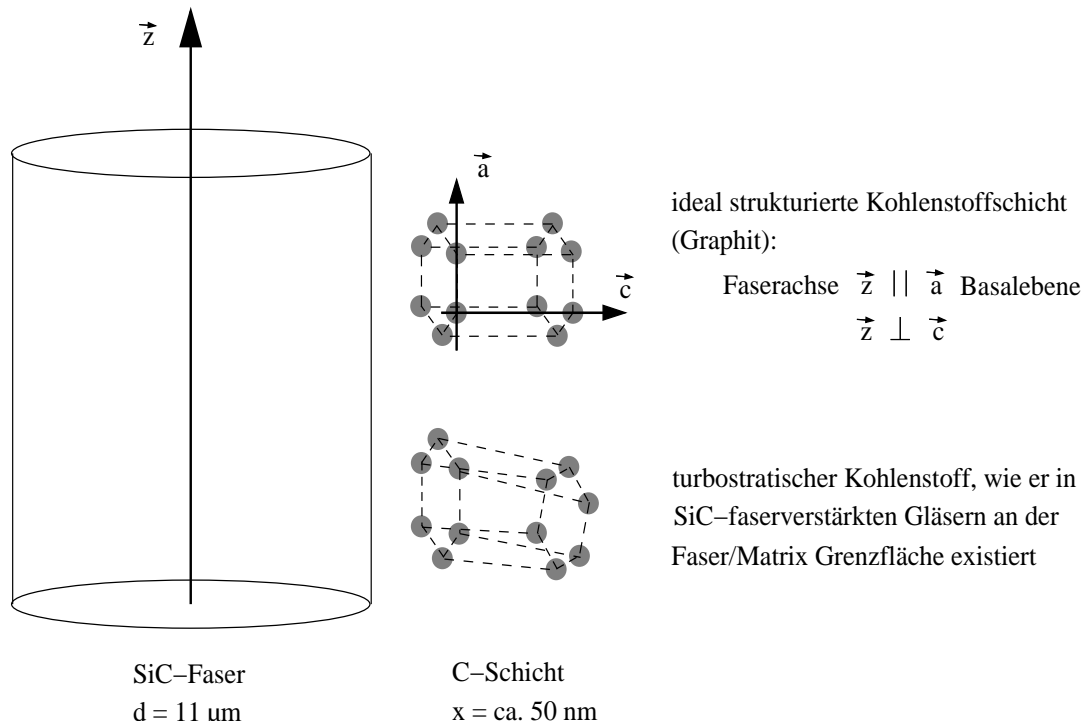


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Kohlenstoffschicht an der Faser/Matrix-Grenzfläche im Fall von SiC-faserverstärkten Gläsern nach dem Heißpressen

leichte Unordnung sind Stapelfehler (Abweichungen von der ABAB Stapelfolge) verantwortlich, die zu einem etwas vergrößerten Abstand zwischen den Ebenen führen, was wiederum die unkorrelierte Anordnung dieser einzelnen Kohlenstoffebenen zur Folge hat. Auch die elektrischen Eigenschaften des turbostratischen Kohlenstoffs unterscheiden sich von der des ideal angeordneten Graphits. Während der Graphit ein Halbmetall mit einer schmalen Bandüberlappung von 0,04 eV ist, wird der turbostratische Kohlenstoff als Halbleiter mit einer „Nulllücke“ bezeichnet („zero gap semiconductor“) [Dre96]. Folglich erhöht sich mit zunehmender Stapelfehlerdichte auch der Abstand der Kohlenstoffebenen untereinander, was die elektrischen Eigenschaften weiter verändert.

PREWO und BRENNAN [Pre86, Bre87] waren die Ersten, die Faser/Matrix-Grenzflächen im System SiC-Faser/Matrix auf Silicat-Basis und die dort stattfindenden Reaktionen untersuchten. Eine Zusammenfassung der Vorgänge während der Verbundkörperherstellung wird von LEWIS [Lew91] gegeben.

Die Grundreaktion, um eine kohlenstoffreiche Schicht zwischen einer SiC-Faser und einer Glasmatix zu bilden, ist die Oxidation des SiC an der Faseroberfläche (Gl. 7), welche in dieser Form nur unter erhöhtem Druck, wie er beim Heißpressen auftritt,

abläuft.



Der so gebildete Kohlenstoff liegt wie bereits erwähnt normalerweise in einer dem Graphit ähnlichen Struktur als turbostratischer Kohlenstoff vor. Er wirkt als Diffusionsbarriere für den gasförmigen Sauerstoff, welcher aus dem in der Matrix gelösten Sauerstoff herrührt, sowie für das Silicium und den Sauerstoff, welche aus der Faser in die Matrix diffundieren wollen. Zudem findet noch eine weitere Reaktion statt. An der Matrixseite der Kohlenstoffzwischenschicht reagiert der Kohlenstoff mit Sauerstoff zu CO . Das Kohlenmonoxid diffundiert jetzt an die C/SiC -Faser Grenzfläche und reagiert mit dem Siliciumcarbid der Faser:



Demnach lässt diese passive Oxidation die Kohlenstoffschicht weiter anwachsen. Folglich wird das Anwachsen der Kohlenstoffschicht eher von der Diffusion des Kohlenmonoxids durch die Kohlenstoffschicht selbst, als von der Silicium- und Sauerstoffdiffusion bestimmt. So ist die passive Oxidation der SiC -Fasern (Gl. 8) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung der kohlenstoffreichen Zwischenschicht an der Faser/Matrix-Grenzfläche.

Für das konkrete System Nicalon®- SiC -Fasern eingebaut in eine Borosilicatglasmatrix vom Pyrex®-Typ beobachtete LEWIS [Mur90, Lew91] bei Herstellungstemperaturen unter $1000^\circ C$ ein 50 nm breites Diffusionsband verschiedener Elemente (Na, B etc.) in beiden Richtungen. Es gab aber kaum Kohlenstoffausscheidungen. Bei höheren Heißpresstemperaturen wurde hingegen eine $10\text{-}20\text{ nm}$ dicke Kohlenstoffschicht gefunden. Gleichzeitig verbreiterte sich das Diffusionsband auf 250 nm , vor allem innerhalb der SiC -Fasern. Beim Einsatz von Tyranno®- SiC -Fasern konnten ähnliche Effekte ausgemacht werden, wobei das Diffusionsband jetzt 450 nm stark war. Insgesamt existierte aufgrund des geringeren Gehaltes an freiem Kohlenstoff in den Tyranno®-Fasern eine schmalere C -Schicht und zusätzlich wurden TiC -Partikel in der sich entwickelnden Kohlenstoffschicht nachgewiesen. Dieses TiC konnte sich nach der Diffusion von Titan an der Faseroberfläche in der Kohlenstoffschicht ausbilden.

Weiterführende Grenzflächenuntersuchungen in SiC -Faser/Borosilicatglas Verbunden unternahmen WOLTERSDORF et al. [Wol92, Sch94, Häh95, Häh96], deren Ergebnisse in ihrer Gesamtheit parallel zu den hier vorgestellten Arbeiten bekannt wurden. Sie zeigten am Beispiel von Nicalon®-faserverstärktem Duran®-Glas den für dieses System typischen Aufbau einer Grenzfläche und gaben ausführlich Informationen über die Bildung und die Struktur der Reaktionsschichten.

Zunächst stellten sie fest, dass sich zwischen Faser und Glasmatrix eine Kohlenstoff-

schicht wechselnder Morphologie befindet, deren strukturelle Besonderheiten von den Prozessparametern des Heißpressens, vor allem von der Maximaltemperatur und der Pressdauer bestimmt werden. Daraus resultierend schwankte allein die Schichtdicke in den von ihnen untersuchten Proben zwischen 50 nm bei einer Heißpresstemperatur von 1100 °C und 80 nm bei $T = 1270\text{ °C}$.

Weiterhin erkannten sie, dass die Kohlenstoffschicht im Allgemeinen aus einer Anordnung unregelmäßiger Graphitatomenebenenbündel von etwa 6 nm Durchmesser besteht. Eine unscharfe Begrenzung zur Faserseite deutet auf die Faserdegradation als Grenzflächenreaktion zur Schichtbildung gemäß den Gleichungen 7 und 8 hin. Im Gegensatz dazu steht die bereichsweise reguläre Anordnung der Graphitbasisebenen im matrixseitigen Grenzbereich als Folge einer „Beschichtung“. Gleichzeitig fanden sie heraus, dass ein kontinuierlicher Übergang bezüglich des Gehalts an Kohlenstoff (Zunahme) sowie des Sauerstoffs und des Siliciums (Abnahme) von der äußeren Faserregion hin zur Reaktionsschicht besteht. Innerhalb der Kohlenstoffschicht aber sind der Silicium- und Sauerstoffgehalt aufgrund des zweiten Reaktionsprodukts der *SiC*-Oxidation, dem *SiO₂*, relativ hoch. Im Fall von Proben, welche bei ca. 1100 °C heißgepresst wurden, ist die Matrix in der Nähe der Zwischenschicht mit Silicium und Sauerstoff angereichert. Des Weiteren wurde an der Faserperipherie eine silicium- und sauerstoffreiche Phase, vermutlich aus einem Siliciumoxycarbid bestehend, gefunden. Bei der Untersuchung der Reaktionsschicht in ausgesprochen lange heißgepressten Proben (4 Stunden bei 1270 °C) fand die Wissenschaftlergruppe angrenzend an die Matrix ein ca. 5 nm breites graphitähnliches Band, parallel zur Zwischenschicht angeordnet. Auch in dem Band sind die Graphitbasisebenen parallel zueinander ausgerichtet. An dieses Band schließen sich weitere graphitähnliche Bänder in netzartiger Anordnung an. Diese Zellstruktur pflanzt sich bis in die Fasern hinein fort. (Das Ergebnis ist ähnlich dem der Degradation einer isolierten *SiC*-Faser unter Inertgas.; vgl. Abschnitt 5.2.2) Deshalb sind in der äußeren Faserregion die *SiC*-Kristallite durch atomare Graphitbasisebenenbänder getrennt. Mit Beginn der Reaktionen umgeben sich die *SiC*-Kristallite zunächst mit „Graphitfasern“, welche im weiteren Reaktionsverlauf die zellartig aufgebaute Kohlenstoffzwischenschicht bilden. Die Zellstruktur des Kohlenstoffs steht in Verbindung mit der Mikrostruktur der Ausgangsfasern. Dass die Größe der Zellen dem „alten“ *SiC*-Gefüge an der Faserperipherie entspricht, beweist, dass das Siliciumcarbid an einer chemischen Reaktion beteiligt war. Weiterhin konnte bei diesen Proben ein noch höherer Gehalt an Sauerstoff und Silicium innerhalb der graphitartigen Zwischenschicht detektiert werden. Trotzdem wurde aber weder eine zweite Reaktionsschicht aus diesen Elementen bestehend noch eine mit *SiO₂* angereicherte Matrixrandzone gefunden. Deshalb wird angenommen, dass die parallel zur Matrix und zur Zwischenschicht aus-

gebildete Graphitbande auch als Diffusionsbarriere wirkt. Somit können die zu Beginn der Wärmebehandlung in der Matrix angereicherten Elemente Silicium und Sauerstoff vollständig in die Matrix diffundieren. Ebenso wurden damit die, im Vergleich zu bei niedrigeren Temperaturen heißgepressten Proben, hohen Sauerstoff- und Siliciumgehalte in der Faser/Matrix-Zwischenschicht erklärt.

Aus ihren Beobachtungen und thermodynamischen Überlegungen entwickelte die Gruppe ein Vier-Stufen-Model zur Bildung einer Zwischenschicht in *SiC*-faserverstärkten Gläsern, welches der Literatur [Häh96] entnommen und hier in Abbildung 7 dargestellt ist. Im ersten Schritt kommt es dabei, aufgrund des im Glaspulver gelösten Sauerstoffs

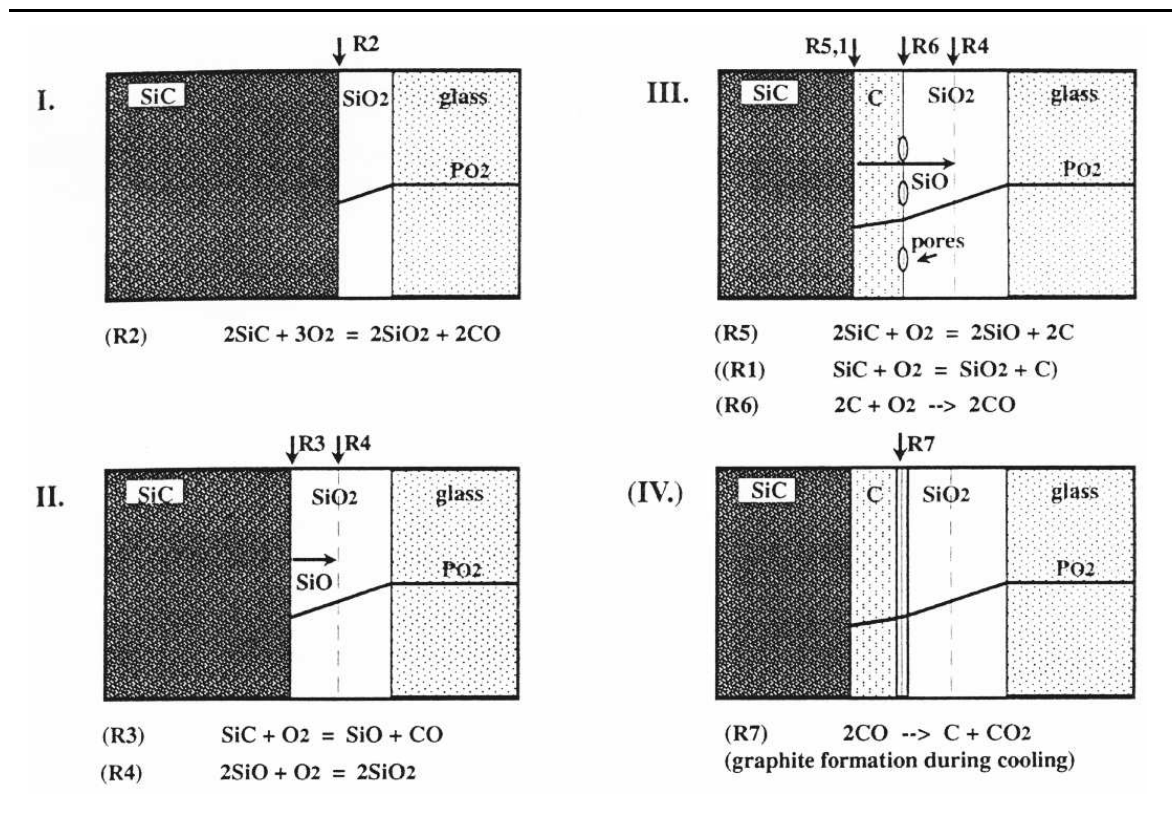


Abbildung 7: Vier-Stufen-Model nach HÄHNEL zur Bildung einer kohlenstoffhaltigen Zwischenschicht in *SiC*-faserverstärkten Gläsern (Fig. 7 in [Häh96])

zur Ausbildung eines *SiO₂*-Films an der Faseroberfläche. Dieser *SiO₂*-Film wächst, bis er selbst als Diffusionsbarriere für den Sauerstoff wirkt. So reduziert sich der Sauerstoffpartialdruck an der Faser bis das *SiO₂* nicht mehr im Gleichgewicht neben dem *SiC* vorliegt. Daraufhin bilden sich in Stufe 2 *SiO* und *CO*, die aber nicht entweichen können und weiter reagieren. Innerhalb des *SiO₂*-Films aber bildet sich weiteres *SiO₂* und der Sauerstoffpartialdruck sinkt weiter. In Stufe 3 bildet sich Kohlenstoff durch die aktive Oxidation des *SiC* und liegt als stabile Phase an der Faseroberfläche

vor. Am Ende des dritten Schrittes haben sich neben der Kohlenstoffschicht Poren im Übergangsbereich zum SiO_2 -Film gebildet. Während des Abkühlvorganges am Ende des Heißpressens (Stufe 4) fällt Kohlenstoff nach der in Abbildung 7 als R7 angeführten Reaktion aus der CO -haltigen Atmosphäre der Poren aus. Kohlenstoff wird an den Porenwänden abgeschieden, was zu einer nahezu parallelen Ausrichtung der Graphitbasisebenen an der Porenwand führt. Im Gegensatz dazu bildeten sich die ersten Kohlenstoffaggregate (Stufe 3) an der Oberfläche der SiC -Kristallite der Faser, was zur netzartigen Textur des größten Teils der Kohlenstoffzwischen-schicht geführt hat.

Teil II

Arbeiten zur Selbstdiagnostik SiC-faserverstärkter Gläser

Inhalt der dem ersten Teil dieser Arbeit zugrunde liegenden Idee war der Versuch einer zusätzlichen Funktionalisierung von bereits als Verstärkungsmaterial in einer Matrix eingesetzten Fasern. Diese sollten in der Lage sein, Informationen über den Grad der Schädigung des Verbundwerkstoffs aufgrund einer mechanischen Beanspruchung oder den Grad seiner thermischen Belastung orts aufgelöst in Form von am Bauteil abgreifbaren elektrischen Signalen zu geben. Werkstoffbasis dafür waren *SiC*-endlosfaserverstärkte Verbundwerkstoffe, wobei die *SiC*-Fasern unter Ausnutzung ihrer elektrischen Leitfähigkeit als Sensoren für Materialschädigung und Temperatur dienen sollten. Als nichtleitende Matrix wurde Glas eingesetzt.

Die Messung der elektrischen Größen wurde vom Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg vorgenommen. Die Grauwertkorrelation als neue Art der Verformungsmessung wurde durch die Chemnitzer Werkstoffmechanik GmbH durchgeführt.

Wesentliche Teile der in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurden bereits in [Fan97a, Fan97b, Fan98a, Fan98b, Fan98c, Fan99a, Fan99b, Fan99c, Fan01a] und [Fan01b] veröffentlicht.

6 Voruntersuchungen

6.1 Voruntersuchungen an SiC-Fasern

Die am Institut für Keramische Werkstoffe eingesetzten Tyranno® *SiC*-Fasern vom Typ TM-D1E08PX wurden beispielhaft für beide verwendeten Tyranno® *SiC*-Fasertypen im Hinblick auf mögliche Veränderungen ihrer mechanischen und elektrischen Eigenschaften durch erhöhte Temperaturen, also während der Kompositherstellung, untersucht. Hierzu wurden sowohl die Zugfestigkeit als auch der spezifische elektrische Widerstand der Fasern in Abhängigkeit von einer Temperaturvorbehandlung ermittelt. Die Bedingungen der Temperaturbehandlungen wurden in Anlehnung an die zu erwartende Temperaturbelastung beim Heißpressen der Verbunde gewählt. Die Fasern wurden unter Argon mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min aufgeheizt und die Temperatur 60 min gehalten. Darauf erfolgte eine freie Abkühlung. Anschließend wurden die

Fasern einer Zugfestigkeitsmessung unterzogen und ihr spezifischer elektrischer Widerstand wurde ermittelt.

Die Bestimmung der Einzelfaserzugfestigkeit erfolgte nach DIN V ENV 1007-4 [DIN94]. Zur Ermittlung des spezifischen elektrischen Widerstands wurden die Faserbündel einzeln in eine Polymermatrix eingebettet, entsprechend der Messanforderung getrennt, an den Stirnflächen poliert und mit Leitsilber kontaktiert. Die Messungen erfolgten am Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg. In Abbildung 8 sind diese Ergebnisse zusammengefasst. Als erstes fällt der nahezu identische Verlauf

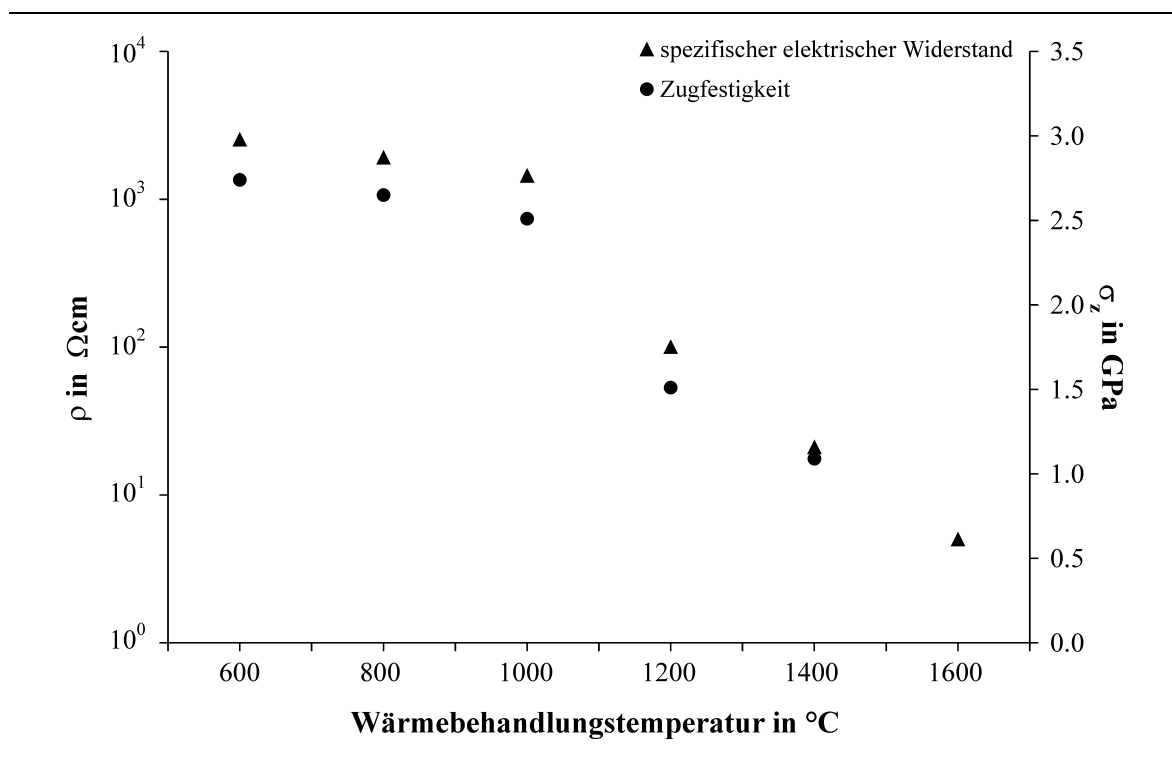


Abbildung 8: Einzelfaserzugfestigkeit und spezifischer elektrischer Widerstand der *SiC*-Fasern in Abhängigkeit von der Temperaturvorbehandlung (Argonatmosphäre, Haltezeit 60 min)

vom Logarithmus des spezifischen Widerstands und der Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur auf. Die Werte beider Größen verringern sich bis ca. 1000 °C kontinuierlich aber lediglich in geringem Maße. Erst danach tritt in beiden Fällen eine drastische Erniedrigung ein. In den vorliegenden Diffraktogrammen der thermisch behandelten *SiC*-Fasern ist der Beginn der *SiC*-Kristallisation bei Temperaturen ab 1200 °C zu erkennen. Das breite Intensitätsmaximum verringert sich insbesondere ab einer Temperaturbehandlung von 1400 °C deutlich zugunsten der Reflexe des β – *SiC* (Abb. 9). In allen Fällen der bei Temperaturen ab 1000 °C behandelten

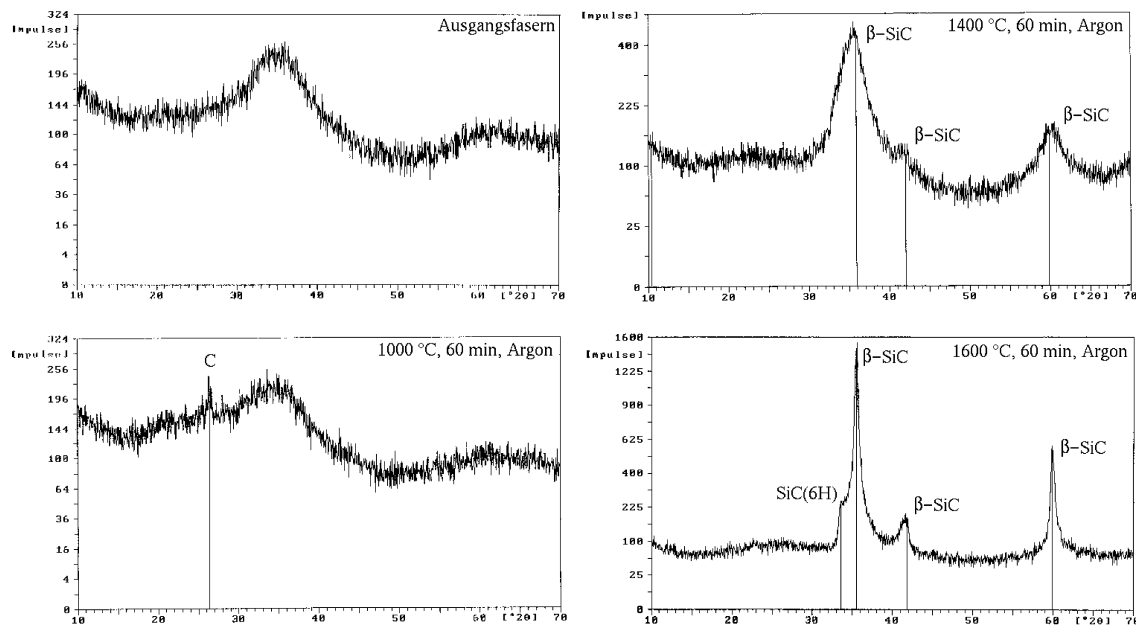
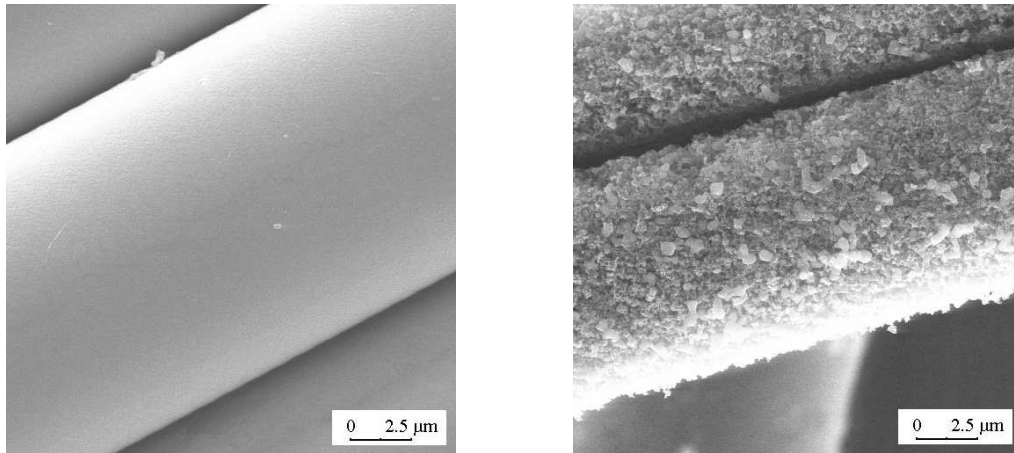


Abbildung 9: Röntgendiffraktogramme der thermisch behandelten *SiC*-Fasern (Der unterschiedliche Maßstab der y-Achsen ist zu beachten.)

SiC-Fasern tritt in den Diffraktogrammen noch zusätzlich ein Intensitätsmaximum auf, welches dem Graphit zuzuordnen ist. Für den Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes wird deshalb vor allem die Ausbildung eines graphitischen Netzwerkes des in den Fasern vorhandenen Überschusses an Kohlenstoff verantwortlich sein, während die Kristallisation zu β -*SiC* und das sich anschließende Kristallwachstum die Zugfestigkeit der Fasern deutlich beeinträchtigen. Zusätzliche rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (DSM 960 der Fa. Carl Zeiss AG) der Faseroberflächen bestätigten die strukturellen Veränderungen. Die Abbildung 10 zeigt eine *SiC*-Faser im Originalzustand und nach einer Temperaturbehandlung bei 1600 °C unter Argon. Deutlich ist die vergrößerte Faserstruktur zu erkennen. Ein außerordentliches Kristallwachstum zerstörte die glatte Faseroberfläche und führte zu dem beachtlichen Festigkeitsverlust. Erste Anzeichen für eine solche Vergrößerung der Faseroberfläche konnte an Fasern beobachtet werden, die bei 1200 °C getempert wurden. Da aber die Verbundkörperherstellung bei Temperaturen bis maximal 1200 °C erfolgte, konnte eine signifikante Beeinträchtigung der Fasern ausgeschlossen werden. Es wurde lediglich von einer leichten Verringerung des spezifischen elektrischen Widerstandes der Verbundproben gegenüber dem der Ausgangsfasern ausgegangen.

Auch NARISAWA [Nar95] fand einen Zusammenhang zwischen der Wärmebehandlung einer *Si-Ti-C-O*-Faser und der Veränderung ihres spezifischen elektrischen Wider-



(a) Originalzustand

(b) 1600 °C, 60 min, Argonatmosphäre

Abbildung 10: Oberfläche einer Tyranno®*SiC*-Faser vom Typ TM-D1E08PX im Originalzustand (a) und nach einer Temperaturbehandlung (b)

standes. Er führte Temperaturbehandlungen bis 2000 °C in einer Stickstoffatmosphäre durch und fand neben dem Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes um den Faktor 10^4 ebenfalls eine Kristallisation der Fasern zu β -*SiC* und später auch zu *TiC*. Auch er vermutete, dass Strukturänderungen des freien Kohlenstoffs die Erklärung für diese, für ihn unerwartete, Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes bis zu Temperaturen von 1600 °C sind.

6.2 Elektrisches Verhalten der Ausgangsproben

Die Ausgangsproben der im Kapitel 7 erläuterten Messungen bilden unidirektional Tyranno® *SiC*-endlosfaserverstärkte Duran®-Gläser der Schott AG⁸, welche am Institut für Keramische Werkstoffe der TU Bergakademie Freiberg mechanisch beansprucht und untersucht wurden. Die konkreten Eigenschaften der Ausgangsmaterialien dieser Verbunde wurden in den vorangestellten Kapiteln 5.1.3 und 5.2.3 dargelegt. Der Faservolumengehalt der Komposite beträgt $40 \pm 5\%$. In Abbildung 11 wird die Querschnittsfläche eines solchen Komposits dargestellt.

Zu Vergleichsmessungen und für die im Abschnitt 8 erläuterten Untersuchungen wurden am Institut für Keramische Werkstoffe *SiC*-Faser/Duran®-Glas Komposite mit unterschiedlichen und zum Teil definierten Faservolumengehalten hergestellt. Die Ei-

⁸Diese Komposite sind unter dem Namen *Fortadur*® kommerziell erhältlich.

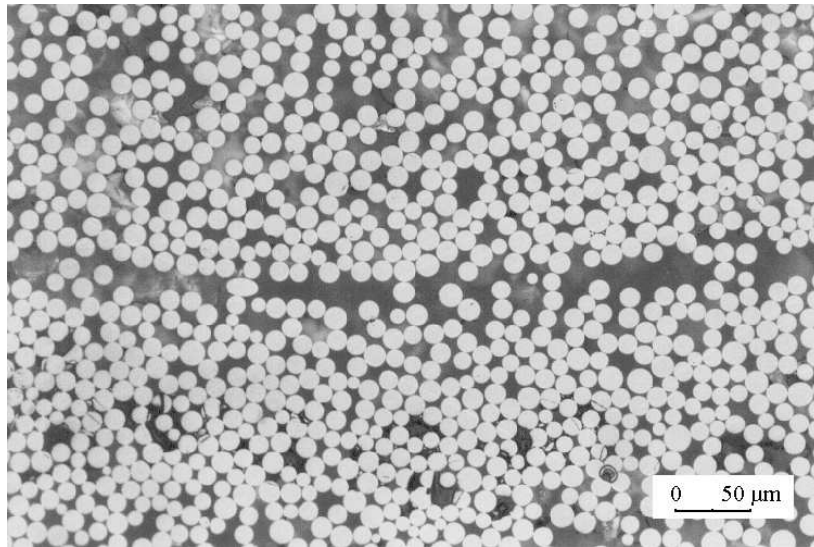


Abbildung 11: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Querschnittsfläche eines unidirektional mit Tyranno® *SiC*-Endlosfasern verstärkten Duran®-Glases der Schott AG

enschaften der hier verwendeten Fasern wurden bereits in Tabelle 6, Seite 38 gegeben. Diese Verbunde wurden ebenfalls über einen Schlickerinfiltrationsprozess gefertigt. Die Probenverdichtung erfolgte in einem Gasdrucksinterofen der Fa. KCE Sondermaschinen GmbH bei $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wurde ein Druck von 8 MPa aufgebracht, welcher während der Abkühlphase bis zum Erreichen von T_g des Matrixglases Duran® gehalten wurde.

Bei den Untersuchungen zur Klärung des Leitungsmechanismus in den *SiC*-faserverstärkten Gläsern wurde nun festgestellt, dass nicht die *SiC*-Fasern an sich den maßgeblichen Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit tragen, sondern die bei der Probenherstellung an der Faser/Matrix-Grenzfläche entstehende turbostratische Kohlenstoffschicht, wie sie für die hier eingesetzte Materialkombination intensiv von HÄHNEL u. a. zeitgleich zu den hier beschriebenen Arbeiten untersucht und im Kapitel 5.4 ausführlich dargelegt wurde.

Ursprünglich wurde damit gerechnet, dass aufgrund des großen Unterschieds in den elektrischen Eigenschaften zwischen Fasern und Matrix, die halbleitenden Fasern die elektrischen Eigenschaften des Komposits bestimmen. Betrachtet man jedoch die gemessenen und in Tabelle 8 angegebenen Werte, so fällt auf, dass der spezifische elektrische Widerstand der Komposite um zwei Zehnerpotenzen niedriger ist als der der *SiC*-Fasern. Folglich muss etwas anderes als die Fasern in den Verbunden diese gute elektrische Leitfähigkeit hervorrufen.

Ein Vergleich der spezifischen elektrischen Widerstände von Faser und Komposit mit

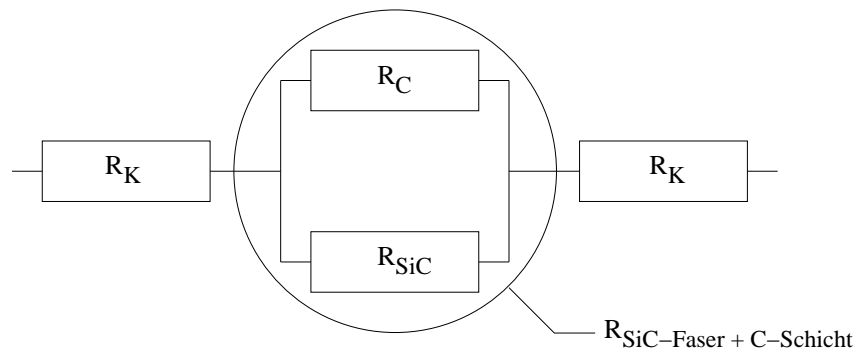
Tabelle 8: Vergleich der an Proben gemessenen Werte für den spezifischen elektrischen Widerstand mit dem für eine Kohlenstoffschicht berechneten Wert

Material	Messrichtung	ρ in Ωcm
<i>SiC</i> -Faser	parallel zur Faserachse	17
<i>SiC</i> -Faser/Glas Verbund der Schott AG	parallel zur Verstärkungsrichtung	0,38
faseriger Naturgraphit (nach Gmelin [Gme68])	$\parallel \vec{a}$ (vgl. Abb. 6) $\parallel \vec{c}$ (vgl. Abb. 6)	$6 \cdot 10^{-5}$ $1,2 \cdot 10^{-3}$
C-Schicht (Annahme: 50 nm Schichtdicke, Parallelschaltung der Widerstände)	parallel zur Faserachse	$3 \cdot 10^{-3}$

einem berechneten Wert für eine solche in den Verbunden vorhandene Schicht aus turbostratischem Kohlenstoff bestätigte dann unsere Vermutung, dass die Kohlenstoffzwischen-schicht an der Faser/Matrix-Grenzfläche die elektrischen Eigenschaften der *SiC*-faserverstärkten Gläser bestimmt. Zur Berechnung des Wertes für die Kohlenstoffschicht wurde eine Schichtdicke von 50 nm angenommen, welche für dieses System als typisch anerkannt wird [Bre87, Häh96, Bon90, Nas98, Tre96]. Weiterhin wurde davon ausgegangen, dass im Komposit eine Parallelschaltung von Faser und Kohlenstoffzwischen-schicht vorliegt. Die Berechnung erfolgte dann beispielhaft für eine vorliegende Verbundwerkstoffprobe (Probenlänge: 1,5 cm, Probenquerschnitt: 0,36 cm²) analog des in der Abbildung 12 dargestellten Schemas.

Aufgrund seiner anisotropen Struktur besitzt Graphit senkrecht zur Basalebene halbleitende Eigenschaften, während er sich bei Stromfluss innerhalb der Basalebene wie ein metallischer Leiter verhält. Im Fall der Zwischenschicht handelt es sich um turbostratischen Kohlenstoff, dessen Basalebenen regellos gegeneinander verdreht sind und somit den Stromfluss erheblich behindern. Aus diesem Grund verbessert das Vorhandensein der Kohlenstoffzwischen-schicht zwar deutlich die elektrische Leitfähigkeit der Proben, insgesamt aber behält unser Komposit seine halbleitenden Eigenschaften.

Zur Verdeutlichung des Einflusses der Kohlenstoffzwischen-schicht auf die elektrischen Eigenschaften eines *SiC*-Faser/Glas-Verbundes wurden am Institut für Keramische Werkstoffe Modellverbunde mit $4,5 \pm 1$ Vol% Fasergehalt hergestellt und deren spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur ermittelt. Als niedrigste Heißpresstemperatur wurde 800 °C gewählt, da frühestens bei dieser



R_K ... Kontaktwiderstand

R_{SiC} ... Widerstand der SiC-Faser

R_C ... Widerstand der Kohlenstoffzwischenschicht

Reihenschaltung: $R_{Komposit} = 2R_K + R_{SiC-Faser+C-Schicht}$

Parallelschaltung: $\frac{1}{R_{SiC-Faser+C-Schicht}} = \frac{1}{R_C} + \frac{1}{R_{SiC}}$

Abbildung 12: Schema zur Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes eines SiC-Faser/Glas-Verbundes

Temperatur die Ausbildung einer Kohlenstoffzwischenschicht beginnen kann [Mur90]. Das Ergebnis ist in Abbildung 13 zu sehen. Man erkennt sehr gut, dass mit einem Anstieg der Herstellungstemperatur der spezifische elektrische Widerstand der Verbundproben abnimmt. Da der Ausgangswert für den spezifischen elektrischen Widerstand der Fasern (Tab. 6 auf Seite 38) sehr viel größer ist als der gemessene Wert für die bei 800 °C heißgepressten Proben, muss der erste Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes mit der Bildung des Kohlenstoff-Netzwerkes innerhalb der SiC-Fasern verbunden sein, wie es im vorangegangenen Kapitel erläutert wurde. Der weitere Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes aber muss mit der Entstehung einer Kohlenstoffzwischenschicht verbunden sein, da jetzt der Widerstandsverlust deutlich größer ist als im Fall der separat untersuchten SiC-Fasern (vgl. Abb. 8 auf Seite 50). Die Überlagerung beider Effekte konnte dann vermutlich diese enorme Verringerung des spezifischen elektrischen Widerstandes hervorrufen.

Trotz dieser nicht von Beginn an einkalkulierten Verbesserung der Leitfähigkeit der fertigen Komposite konnten die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen problemlos durchgeführt werden.

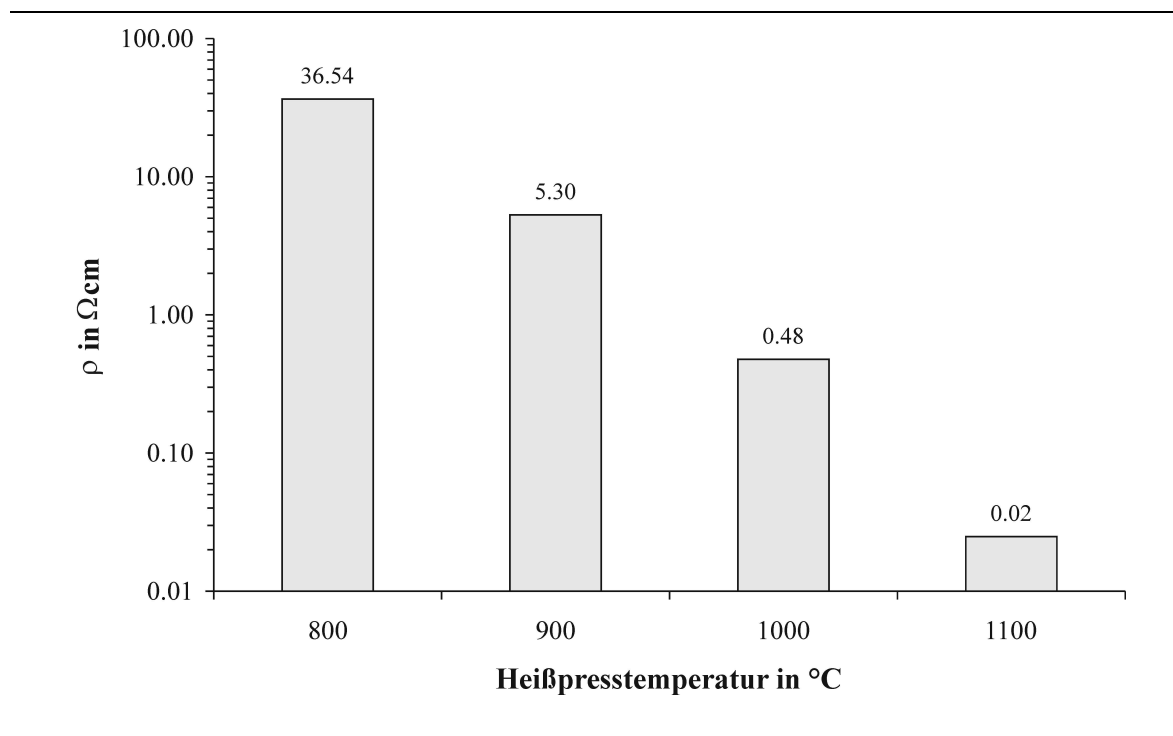


Abbildung 13: Spezifischer elektrischer Widerstand von SiC -faserverstärktem Glas in Abhängigkeit von der Heißpresstemperatur, gemessen an Modellprobekörpern (Proben am IKW gefertigt)

7 Schadensdiagnostik bei mechanischer Beanspruchung

7.1 Biegebruchversuche

Die mechanische Belastung wurde bei Raumtemperatur durch eine 3-Punkt-Biegung an einer Universalprüfmaschine der Fa. Instron Int. Ltd., USA, aufgebracht. Die Probengröße der Biegebruchstäbe lag bei $8 \times 8 \times 70 \text{ mm}$. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug in allen Fällen $0,3 \text{ mm/min}$. Es wurde mit einem Auflagerabstand von 60 mm gearbeitet.

Zur in situ Messung des elektrischen Widerstandes während der mechanischen Beanspruchung wurden die Proben an verschiedenen Stellen mit Kupferelektroden kontaktiert. Damit war eine Erfassung der elektrischen Signale zeitgleich zur mechanischen Belastung gegeben. Als Kontaktmaterial konnte Leitsilber verwendet werden. Zur Fixierung der Elektroden eignete sich ein lösungsmittelfreier Klarlack. Alle elektrischen Messungen erfolgten, soweit nicht anders angegeben, als Zweikontaktmessung mit einem Digitalmultimeter 2000 der Fa. Keithley und wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt.

Bei der Zweikontaktmessung werden zwei Elektroden verwendet, über die mithilfe eines Multimeters eine konstante Spannung an die Probe angelegt wird. Der daraufhin fließende Strom wird gemessen und über das Ohmsche Gesetz wird der Widerstand berechnet. Voraussetzung für die Ermittlung zuverlässiger Werte bei dieser Methode sind lineare $I-U$ -Kennlinien, die auf einen konstanten spezifischen elektrischen Widerstand und vernachlässigbare oder Ohmsche Kontaktwiderstände schließen lassen. Diese Voraussetzungen konnten für die vorliegenden Proben am Institut für Experimentelle Physik nachgewiesen werden.

7.1.1 Ergebnisse bei einfacher Probenkontaktierung

Aus den als Platten vorliegenden Verbundproben wurden mit einer Trennschleifmaschine Biegebruchstäbe geschnitten. An beiden Probenenden wurden Kupferelektroden aufgeklebt. Der elektrische Kontakt zwischen den Proben und den Elektroden wurde durch das Aufbringen von Leitsilber auf die Stirnflächen der Biegebruchstäbe und die Innenflächen der Kupferelektroden realisiert. Die Messkabel konnten nun mit Klemmen an den Elektroden befestigt werden. Die Abbildung 14 gibt einen Eindruck von dieser Messanordnung. Auf diese Weise konnte an den unidirektional verstärkten Gläsern der elektrische Widerstand der Proben parallel zur Verstärkungsrichtung während der mechanischen Belastung aufgezeichnet werden. Die Abbildung 15 zeigt typische Kurvenverläufe solcher Messungen. Aus ihnen wird ersichtlich, dass eine gute Korrelation

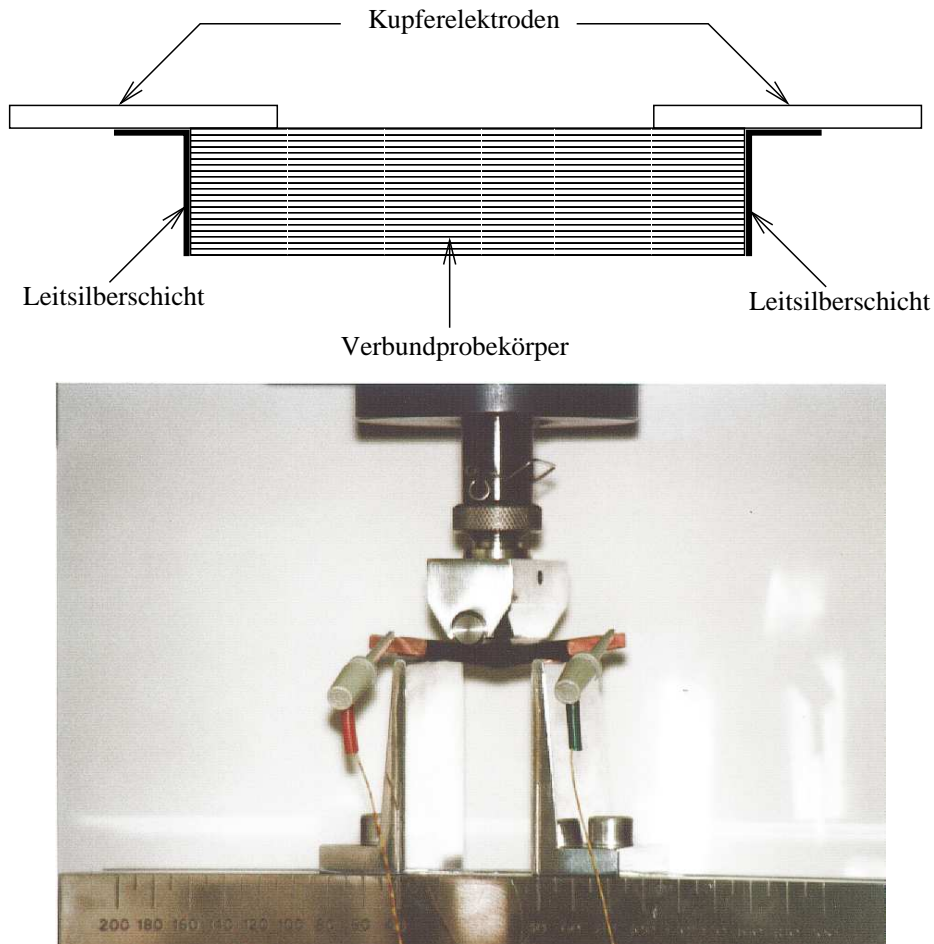


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Kontaktierung der Biegebruchstäbe an den Stirnflächen für die Zweikontaktmessung - oben - und Probe eines *SiC*-faserverstärkten Glases während einer 3-Punkt-Biegebeanspruchung bei gleichzeitiger Messung des elektrischen Probenwiderstandes - unten -

zwischen den mechanischen und elektrischen Eigenschaften der *SiC*-faserverstärkten Gläser besteht, also ein Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Kraft-Weg-Kurve und der zeitgleichen Veränderung des Probenwiderstandes existiert. Sogar ein Unterschied zwischen Faserbrüchen und Delamination verbunden mit Faser pull-out, die vor dem endgültigen makroskopischen Probenversagen auftreten, ist erkennbar. So ist einerseits ein steiler Anstieg des Widerstands mit einem Faserbruch und Faser pull-out und somit einem plötzlichen Unterbrechen bestimmter Leitungsbahnen (Kohlenstoffzwischen-schicht) gleichzusetzen. Gleichzeitig sinkt die auf die Probe wirkende Kraft. Andererseits ist ein gleichmäßiger Anstieg des elektrischen Widerstands mit Delamination (Ablösen von Faser und Kohlenstoffzwischen-schicht) verbunden. In diesem Fall bleibt die auf die Probe einwirkende Kraft konstant.

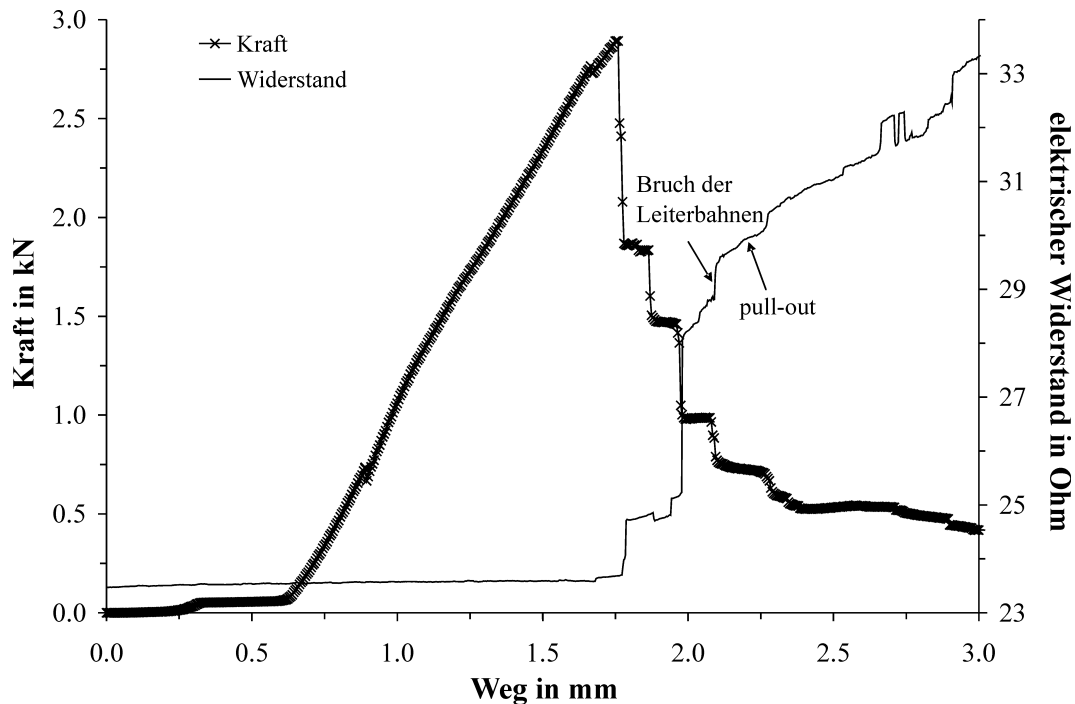


Abbildung 15: Kraft-Weg-Kurve und der in situ gemessene elektrische Widerstand eines mittels 3-Punkt-Biegung belasteten *SiC*-Faser/Glas-Verbundes der Schott AG

Ein guter Beleg für diese Erkenntnis konnte mit der Durchführung zyklischer Probenbelastungen gewonnen werden. In der Abbildung 16 ist das Ergebnis einer solchen Messung dargestellt. Der Wert für den elektrischen Widerstand wurde auf den Ausgangswert normiert, um die Veränderung während der Messung einfacher darzustellen. Während des ersten Zyklus entstand ein kleiner Riss, welcher offenbar in den nächsten Zyklen wuchs, da sich der elektrische Widerstand irreversibel Zyklus für Zyklus erhöhte. Zur gleichen Zeit blieb der Wert für die auf die Probe wirkende Kraft konstant. Aber auch der elektrische Widerstand blieb, abgesehen vom Anstieg aufgrund der Rissweiterung, innerhalb eines Zyklus nahezu konstant. Aus dieser Tatsache konnte nun wiederum Folgendes geschlussfolgert werden: Da das Wachstum solcher kleinen Risse im Anfangsstadium vor allem von der Ablösung der Fasern von der Matrix, dem sogenannten debonding und der damit offensichtlich verbundenen Zerstörung der turbostratischen Kohlenstoffschicht an der Faser/Matrix-Grenzfläche gekennzeichnet ist und nicht so sehr durch Faserbruch und Faser pull-out beeinflusst wird, ist das allmähliche Ansteigen des elektrischen Widerstandes ein Indiz für die Zerstörung der turbostratischen Kohlenstoffschicht aufgrund von Faserdebonding und Delamination. Im Gegenzug dazu ist ein steiler Anstieg des elektrischen Widerstandes immer auch mit

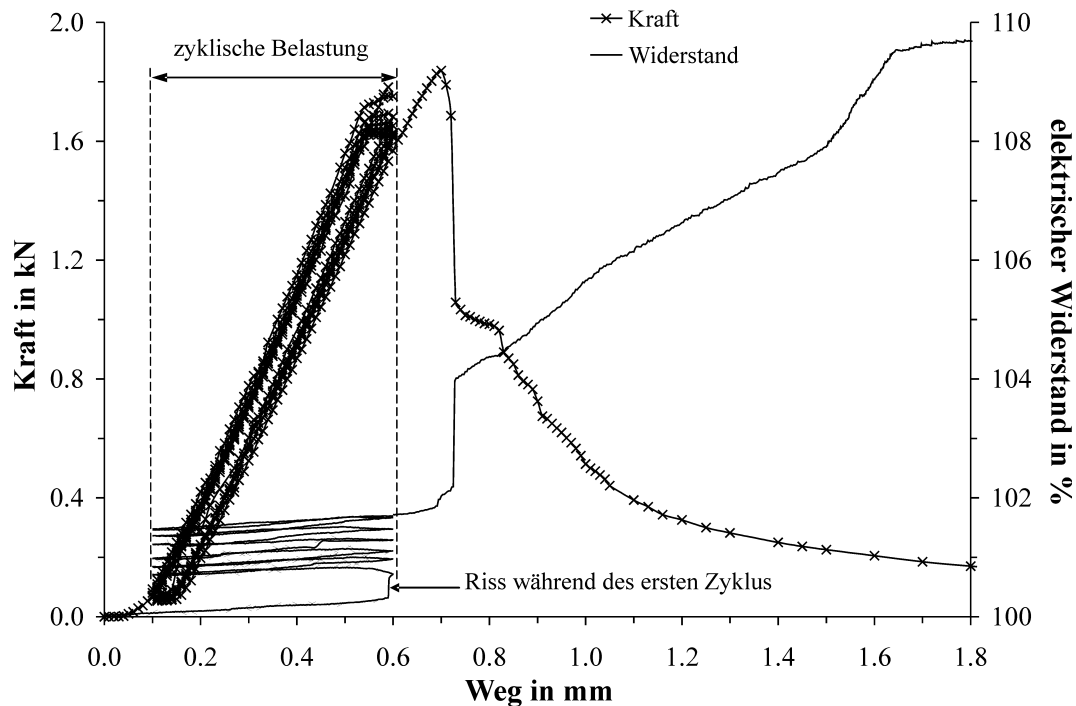


Abbildung 16: Kraft-Weg-Kurve und der in situ gemessene elektrische Widerstand während einer zyklischen 3-Punkt-Biegung

einem Faserbruch, dem anschließenden Faser pull-out und der damit einher gehenden Zerstörung von Leiterbahnen über mehrere Faserlagen hinweg gekoppelt.

Es ist also möglich, über die Messung des elektrischen Widerstands den Beginn einer Schädigung und deren Verlauf in den Verbundkörpern zu detektieren. Viel interessanter jedoch hinsichtlich der Bruchvermeidung war die Frage, ob man mit dieser Methode auch in der Lage ist, vor dem Einsetzen erster makroskopischer Schäden bereits durch die Krafteinwirkung eingebrachte mikroskopische Schädigungen zu erkennen. Aus diesem Grund wurde das Verhalten des elektrischen Widerstands bis zum Einsetzen eines ersten über die Kraftänderungskurve detektierbaren Matrixbruchs der Verbundproben genauer untersucht. In allen Fällen wurde ein spezieller Kurvenverlauf gefunden. In Abbildung 17 ist der relevante Bereich für die bereits in Abbildung 15 gezeigten Kurven vergrößert dargestellt (siehe auch Abb. 18). Es ist zu erkennen, dass sich der elektrische Widerstand zunächst erhöht, dann ein Maximum durchläuft und anschließend abfällt, bevor er mit Beginn des makroskopischen Probenversagens schlagartig ansteigt. Während dieser Zeit zeigt die Kraft-Weg-Kurve aber keinen ungewöhnlichen Verlauf, der auf eventuelle Probenschäden zurückzuführen wäre. Obwohl die Widerstandsänderung nicht sehr groß erscheint, fanden wir doch in allen untersuchten Proben diesen cha-

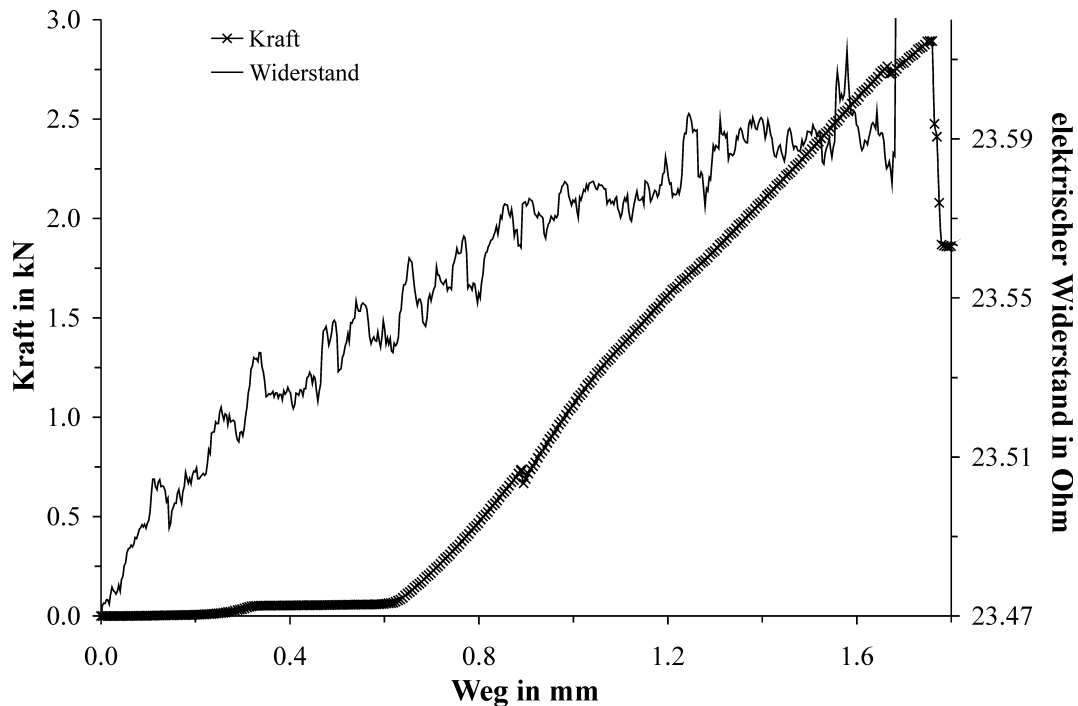


Abbildung 17: Kraft-Weg-Kurve und der in situ gemessene elektrische Widerstand der Probe aus Abbildung 15 vor dem makroskopischen Bauteilversagen

rakteristischen Verlauf. Um die Ursachen der überraschenden Widerstandsänderung zu klären, wurde die Grauwertkorrelation als neuartiges Verfahren zur Verformungsmessung eingesetzt. Mit ihr sollte jetzt die Probenschädigung in situ optisch verfolgt werden.

7.1.2 Einsatz der Grauwertkorrelation

Bei der neuen Methode handelt es sich um ein optisches Feldmessverfahren zur Ermittlung lokaler Verschiebungen der Probenoberfläche auf Basis der Grauwertkorrelation. Dazu wurden mit einer hochauflösenden Videokamera Grauwertbilder einer Probe bei unterschiedlichen Belastungszuständen, im vorliegenden Fall in situ alle 2 s während der 3-Punkt-Biegung, aufgenommen und digitalisiert. Unter Anwendung einer Kreuzkorrelationsfunktion wird das in-plane Verschiebungsfeld ermittelt. Als Ergebnis erhält man eine grafische Abbildung des Verschiebungsfeldes als Vektorbild oder Überlagerungsgitter. Diese Arbeiten wurden durch die Chemnitzer Werkstoffmechanik GmbH durchgeführt [Kie96, Kie97]. Die Ergebnisse der Messungen werden im Nachfolgenden anhand einer Beispielmessung erläutert.

In Abbildung 18 sind die Kraft-Weg-Kurve und der elektrische Widerstand in Ab-

hängigkeit von der Belastungsdauer für diese Beispielmessung bis zum Einsetzen des Matrixversagens dargestellt. Der elektrische Widerstand wurde wieder auf den Aus-

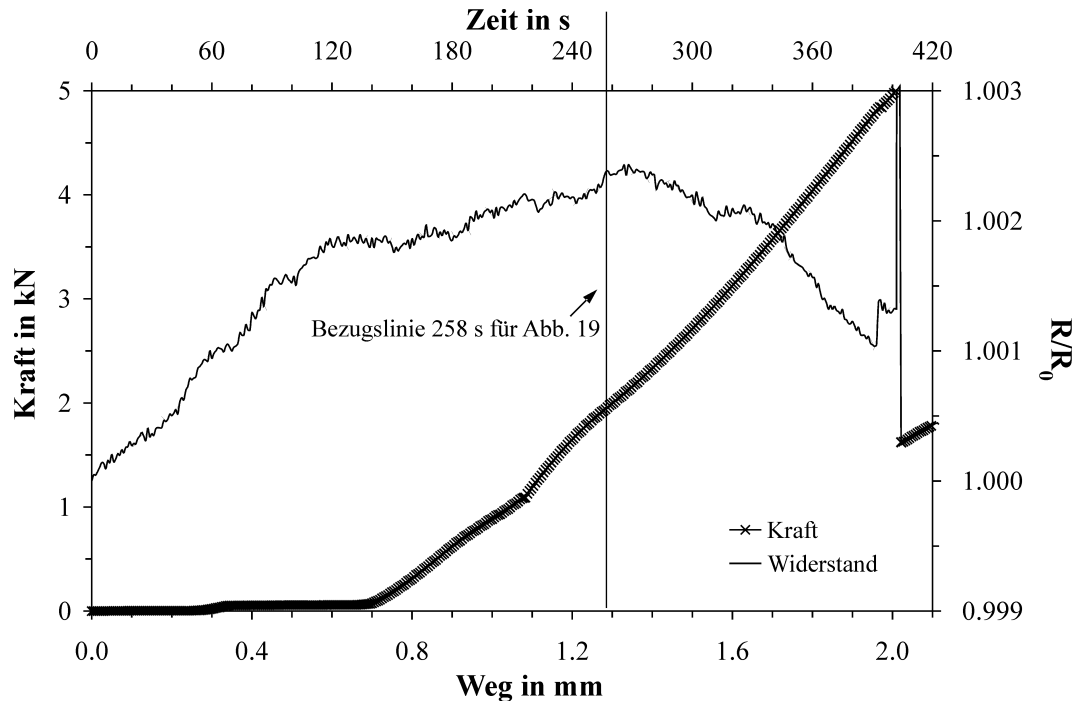


Abbildung 18: Kraft-Weg-Kurve und der in situ gemessene elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Belastungsdauer vor dem makroskopischen Bauteilversagen

gangswert normiert, um die Änderung besser zu verdeutlichen. Während der mechanischen Belastung wurden synchron Bilder der Probe aufgezeichnet und später hinsichtlich einer Probenverformung ausgewertet. Die Abbildung 19 zeigt eine solche Verformungsmessung für einen bestimmten Zeitpunkt während der 3-Punkt-Biegebelastung. Die Ergebnisse der Grauwertkorrelation zeigten, dass bis kurz vor dem unmittelbaren Erreichen des ersten Widerstandsmaximums keine Verformung der Probe stattfindet. Danach beginnt das Versagen, welches durch die Biegelinien deutlich sichtbar wird. Dieser Moment entspricht der in der Abbildung 19 dargestellten Situation. Zu diesem Zeitpunkt sind weder mit bloßem Auge noch anhand der Kraftänderungskurve Veränderungen der Probe zu erkennen. Erst die Aufnahme der Biegelinien und deren Auswertung brachte diese Erkenntnis. Eine Zusammenfassung sämtlicher Biegelinien für den unteren Rand der Probe bis zum Einsetzen des makroskopischen Versagens gibt die Abbildung 20.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass der erste Widerstandsanstieg lediglich von der Zerstörung einzelner Kohlenstoffschichtbereiche an der Faser/Matrix-Grenzfläche verursacht wird. Die Ursache für den darauffolgenden Abfall des elektrischen Wider-

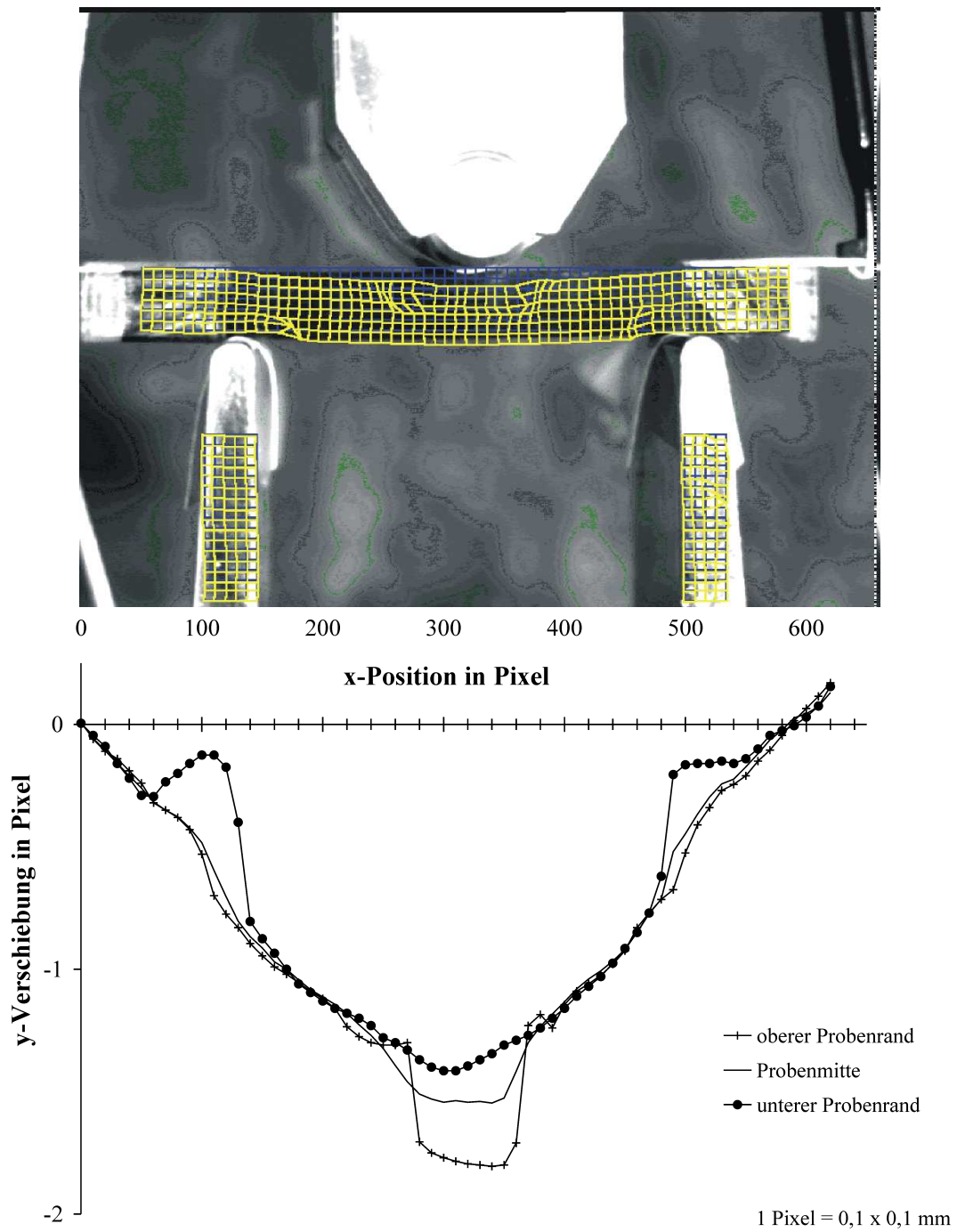


Abbildung 19: Ergebnis der Grauwertkorrelation für die Probe aus Abb. 18 nach einer Belastungsdauer von 258 s (Verschiebungsfeld als Überlagerungsgitter (Skalierungsfaktor 10) - oben - und aus dem Verschiebungsfeld errechnete Biegelinien - unten -; Referenzzustand 218 s)

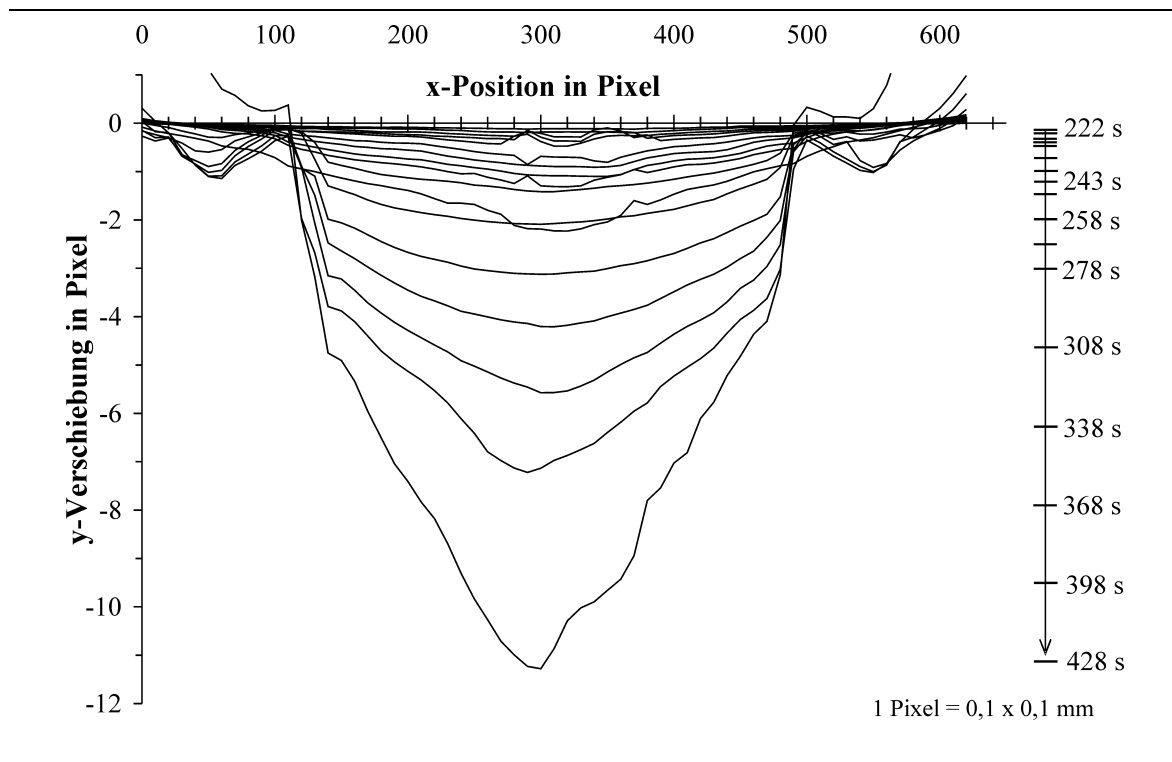


Abbildung 20: Biegelinien für den unteren Probenrand der Probe aus Abb. 18 berechnet bis zum makroskopischen Bauteilversagen (Referenzzustand 218 s)

stands bis zum eigentlichen Probenversagen und dem damit verbundenen abrupten Wiederanstieg könnte ein Zusammenfügen bereits gebrochener Leiterbahnen aufgrund des erhöhten Drucks oder aber die Ausrichtung des turbostratischen Kohlenstoffs an der Faser/Matrix-Grenzfläche hin zu einer annähernd ideal einheitlich orientierten Kohlenstoffschicht sein. Mit dieser Ausrichtung würde sich auch die elektrische Leitfähigkeit verbessern und so der elektrische Widerstand sinken. Bereits in [Gme68] wird eine Druckabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands für diverse Graphitmodifikationen erwähnt und berichtet, dass Naturgraphitschuppen durch angelegten Druck bevorzugt orientiert worden waren. Stimmt diese Aussage, so sollte es möglich sein, eine Druckbelastung von anderen Belastungszuständen zu unterscheiden. Auch wäre eine Ortsauflösung der Belastungszustände bei einer 3-Punkt-Biegung möglich. Um das zu überprüfen, wurde nach einer für diese Messungen geeigneten Variante der Probenkontaktierung gesucht.

7.1.3 Mehrfachkontaktierung zur Ortsauflösung der Probenschädigung

Mithilfe einer Mehrfachkontaktierung, bei der zusätzliche Elektroden an ausgewählten Punkten der Probenoberfläche befestigt wurden, konnte dann eine Ortsauflösung er-

reicht werden. So war es möglich, neben dem elektrischen Widerstand der gesamten Probe Widerstandsänderungen für bestimmte Probenbereiche oberflächennah und parallel zur Verstärkungsrichtung unabhängig voneinander zu detektieren. Die Abbildung 21 zeigt schematisch die Anordnung der zusätzlichen Elektroden an der Probenoberfläche. Die Bezeichnung der Widerstände in den nachfolgenden Ergebnisdarstellungen

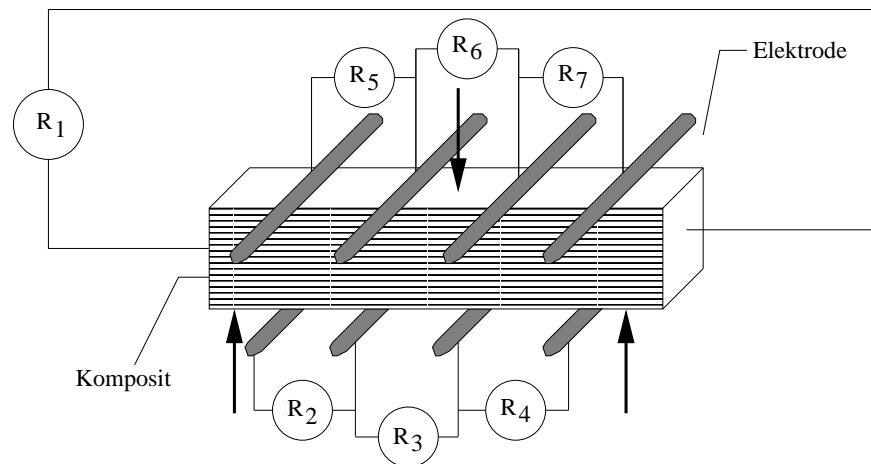


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Mehrfachkontaktierung der Biegebruchstäbe für die orts aufgelöste in situ Messung des elektrischen Widerstands während einer 3-Punkt-Biegebeanspruchung

wird entsprechend dieser Abbildung beibehalten. Der dann als R_1 bezeichnete Widerstand entspricht dem Gesamtwiderstand der Probe, wie er bereits im Fall der Einfachkontaktierung gemessen wurde.

Die Auswertung der Messungen zeigte, dass es nun möglich war, die vorher durch die Grauwertkorrelation sichtbar gewordenen Schäden mittels elektrischer Messungen zu bestimmen und deren Ursprung anzugeben. Das heißt, der Beginn einer Schädigung konnte nicht nur sehr früh erkannt sondern die Rissausbreitung konnte auch orts aufgelöst verfolgt werden. Die Abbildungen 22 und 23 geben zwei typische Ergebnisse solcher Messungen wieder.

Bei der Auswertung der Ergebnisse fiel als erstes auf, dass die Widerstände für die einzelnen Oberflächenbereiche der Probe deutlich sensibler auf mögliche Rissinitiationen reagierten als der Widerstand der gesamten Probe, wie er auch im Fall der Einfachkontaktierung gemessen wurde. Man kann sehr gut durch das Verfolgen der Widerstandsänderungen den Ort des Beginns und die Richtung der sich ausbreitenden Risse erkennen. Eine Hilfestellung hierzu bieten die Probenskizzen in den Diagrammen und die in den Bildunterschriften gegebenen Beschreibungen des Rissverlaufs. Des Weiteren

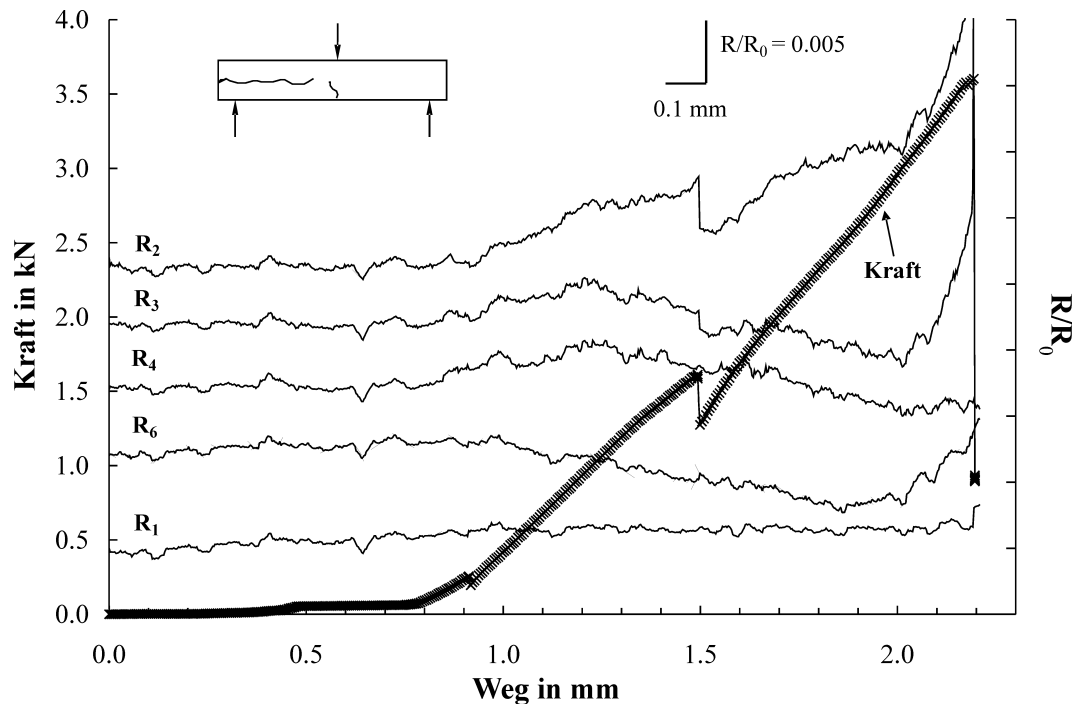


Abbildung 22: Relativer elektrischer Widerstand gemessen an verschiedenen Positionen eines *SiC*-faserverstärkten Glases während einer 3-Punkt-Biegebeanspruchung; Während der Belastung wurden nacheinander zwei Risse initiiert: Der erste Riss begann am linken Probenrand und lief in die Probenmitte, der zweite Riss verlief mittig vom unteren Probenrand in die Probenmitte. (Der Anfangswert liegt für alle Widerstandskurven bei $R/R_0 = 1, 0$.; Kontaktierungsschema siehe Abb. 21)

ren wurde in allen Fällen deutlich, dass im Bereich der Druckspannung, also im oberen Probenbereich, zunächst eine Widerstandsverringerung eintrat, während im Bereich der Zugbelastung an der Probenunterseite der Widerstand konstant blieb, bzw. in den in den Abbildungen 22 und 23 dargestellten konkreten Fällen aufgrund des Risswachstums anstieg. Diese Widerstandsverringerung auf der Druckseite resultiert offensichtlich aus der oben bereits erwähnten, durch Druck senkrecht zur Faserrichtung induzierten Ausrichtung des turbostratischen Kohlenstoffs an der Faser/Matrix-Grenzfläche, während an der zugbelasteten Probenunterseite die Zugspannungen eher zu Rissbildungen und daraus resultierend zur Erhöhung des Widerstands führten. Insgesamt aber erklärt das Vorliegen dieser beiden gegenläufigen Einflüsse das nicht monotone Verhalten der in der Abbildung 18 dargestellten integralen Widerstandsmessung, das mit dem Auftreten des dem eigentlichen Versagen vorgelagerten relativen Widerstandsmaximums ein messtechnisch erfassbares „Vorwarnsignal“ vor dem Faserversagen liefert.

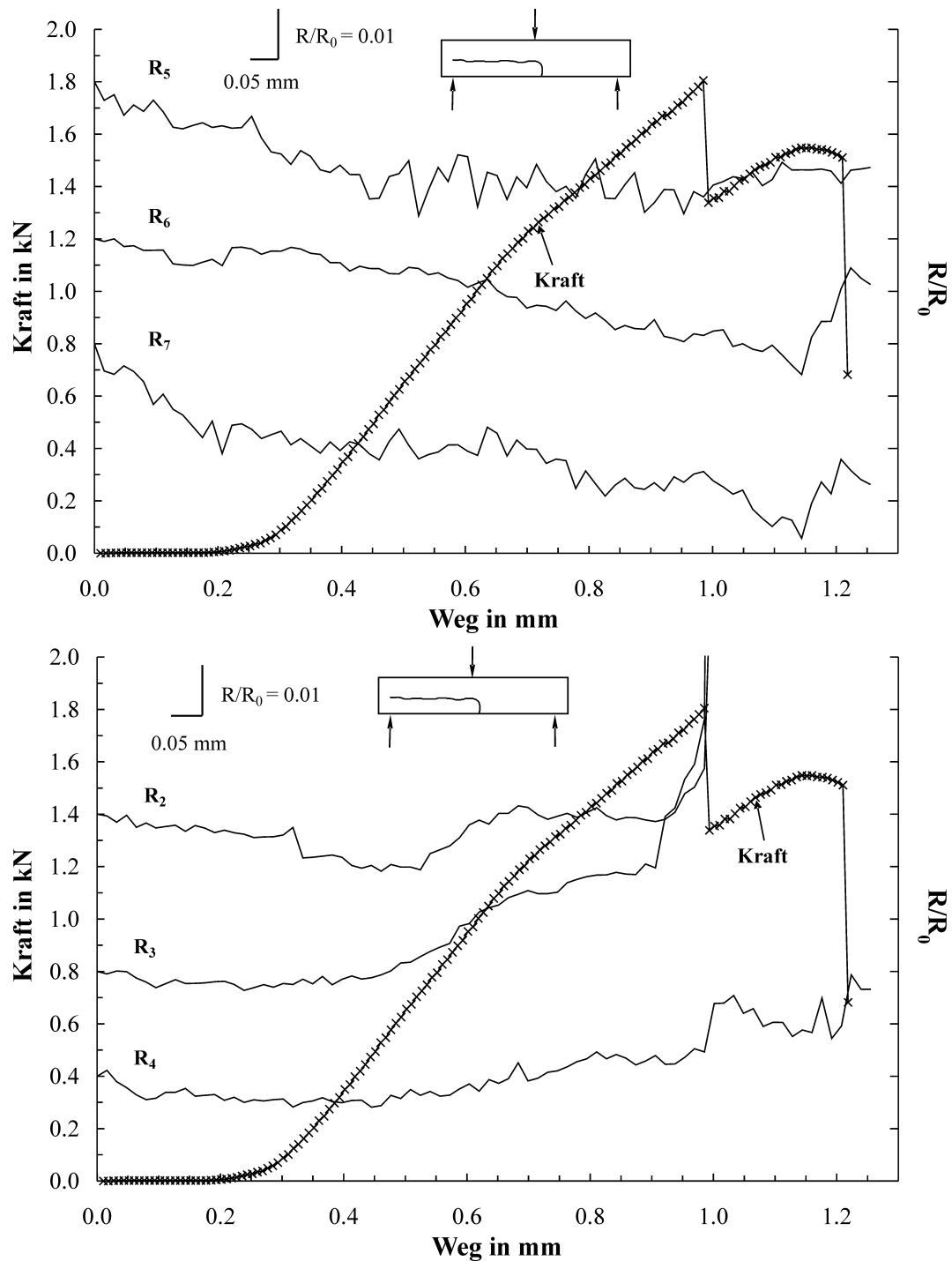


Abbildung 23: Relativer elektrischer Widerstand des Druckspannungsbereichs - oben - und des Zugspannungsbereichs - unten - eines *SiC*-faserverstärkten Glases während einer 3- Punkt-Biegebelastung; Es wurde ein Riss initiiert, welcher mittig vom unteren Probenrand in die Probenmitte und dann durch die linke Probenhälfte lief. (Der Anfangswert liegt für alle Widerstände bei $R/R_0 = 1,0$; Kontaktierungsschema siehe Abb. 21)

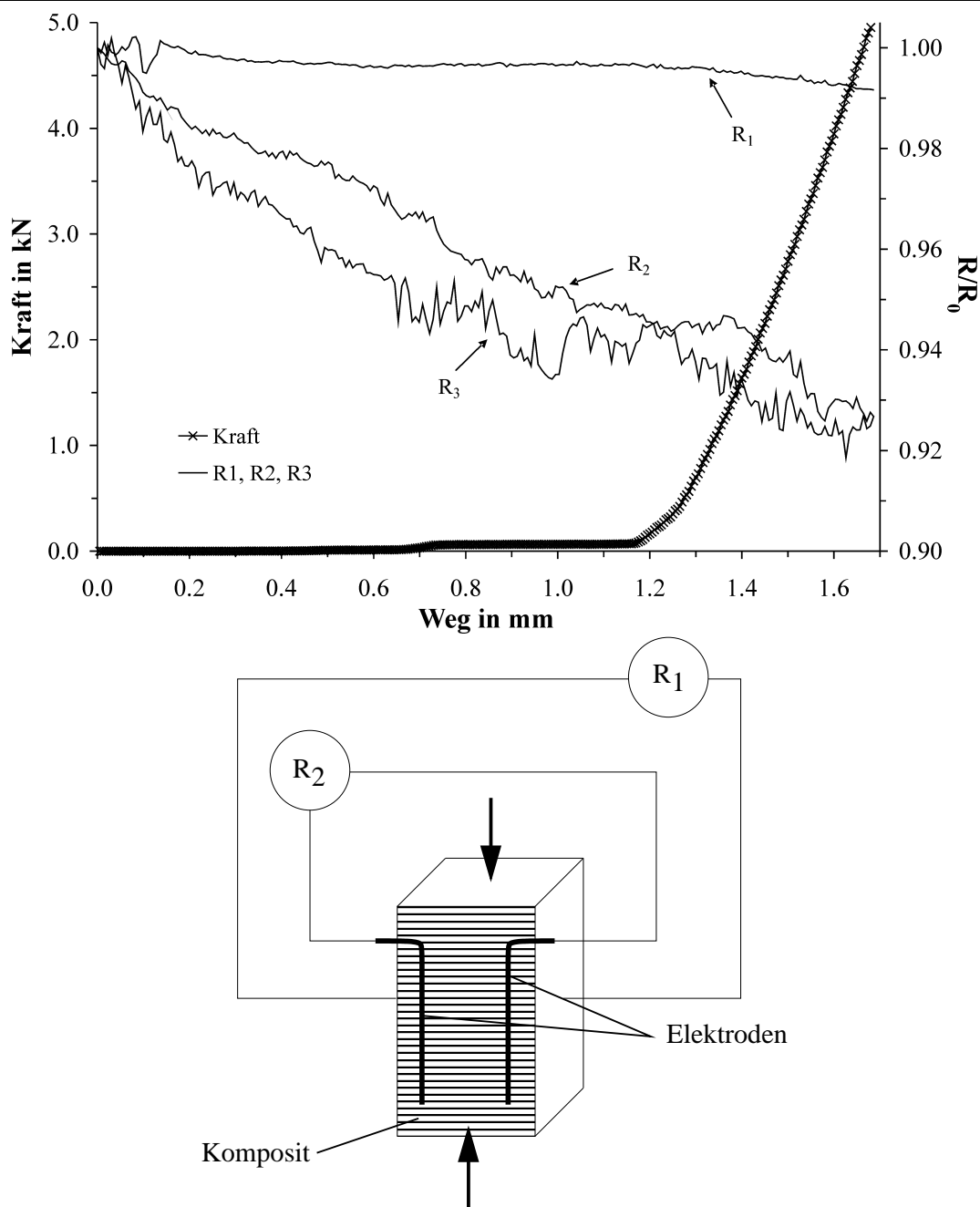
7.2 Druckbelastung

Die Annahme, dass eine Druckbelastung zu einer Ausrichtung des turbostratischen Kohlenstoffs an der *SiC*-Faser/Glasmatrix-Grenzfläche hin zu einer annähernd ideal einheitlich orientierten Kohlenstoffschicht führt, sollte durch zusätzliche rein uniaxiale Druckbelastungsversuche senkrecht zur Verstärkungsrichtung an den Verbunden bestätigt werden.

Die Druckbelastungsversuche wurde adäquat zur 3-Punkt-Biegung bei Raumtemperatur an einer Universalprüfmaschine der Fa. Instron Int. Ltd., USA, durchgeführt. Die Größe der Druckproben lag diesmal bei $8 \times 8 \times 20 \text{ mm}$, wobei die 20 mm die Probenhöhe kennzeichnet. Die Druckversuche konnten bis zu einer Maximalkraft von 5 kN gefahren werden. Diese Maximalkraft war als Grenzwert durch das Gerät vorgegeben. Die Belastungsgeschwindigkeit betrug wieder $0,3 \text{ mm/min}$.

Vor den Belastungsversuchen intakte Proben zeigten auch nach der Belastung keinerlei mit bloßem Auge sichtbare Schäden. Ein erstes Beispiel einer solchen Messung gibt die Abbildung 24. Der als R_1 bezeichnete Widerstand entspricht wieder dem Gesamtwiderstand der Probe, wie er bereits im Fall der Einfachkontaktierung gemessen wurde. Das Messprinip dieser und aller weiteren in diesem Kapitel diskutierten Versuche ist ebenfalls in der Abbildung 24 gegeben. Die Abbildung zeigt, dass sich der elektrische Widerstand der gesamten Probe parallel zur Verstärkungsrichtung durch die Druckbelastung verringert. Einen deutlich stärkeren Abfall zeigen die elektrischen Widerstände bestimmter oberflächennaher Bereiche. Dieses ist vermutlich eine Folge der Störung des einachsigen Druckspannungszustandes und der damit verbundenen inhomogenen Deformation aufgrund der auftretenden Behinderung der Querdehnung an den Endflächen der Druckprobe, bedingt durch die Reibung zwischen eingespannter Probe und Pressflächen.

Weiterhin wurden einige Proben einer zyklischen Belastung unterworfen. Hiermit sollte die vermutete reversible Widerstandsänderung bis zum Auftreten erster Probenschädigungen überprüft werden. Tatsächlich konnte nachgewiesen werden, dass der Widerstand sich mit zunehmendem Druck verringert und beim Nachlassen der Belastung wieder erhöht. Jedoch kehrt der Wert vor allem in den ersten Zyklen nicht wieder vollständig zu seinem Ausgangswert zurück. Mit fortschreitender Wiederholung der Belastung verringert sich der elektrische Widerstand der Proben sukzessive (Abb. 25). Man gewinnt den Eindruck, als ob sich die Ausrichtung des turbostratischen Kohlenstoffs mit jedem Zyklus verbessert und sich der Grad der Ausrichtungsänderung mit fortschreitender Belastungsdauer scheinbar verringert. Dabei verharrt entweder ein Rest der Kohlenstoffschicht irreversibel in dieser neuen Ausrichtung oder aber die zur



Die Elektroden für R_3 wurden analog R_2 an der Rückseite des Komposits befestigt.

Abbildung 24: Änderung des elektrischen Widerstands eines *SiC*-faserverstärkten Glases unter Druckbelastung - oben - und schematische Darstellung des Messprinzips - unten - (Der als R_1 bezeichnete Widerstand entspricht dem Gesamtwiderstand der Probe parallel zur Verstärkungsrichtung gemessen. Der Anfangswert liegt für alle Widerstände bei $R/R_0 = 1, 0$.)

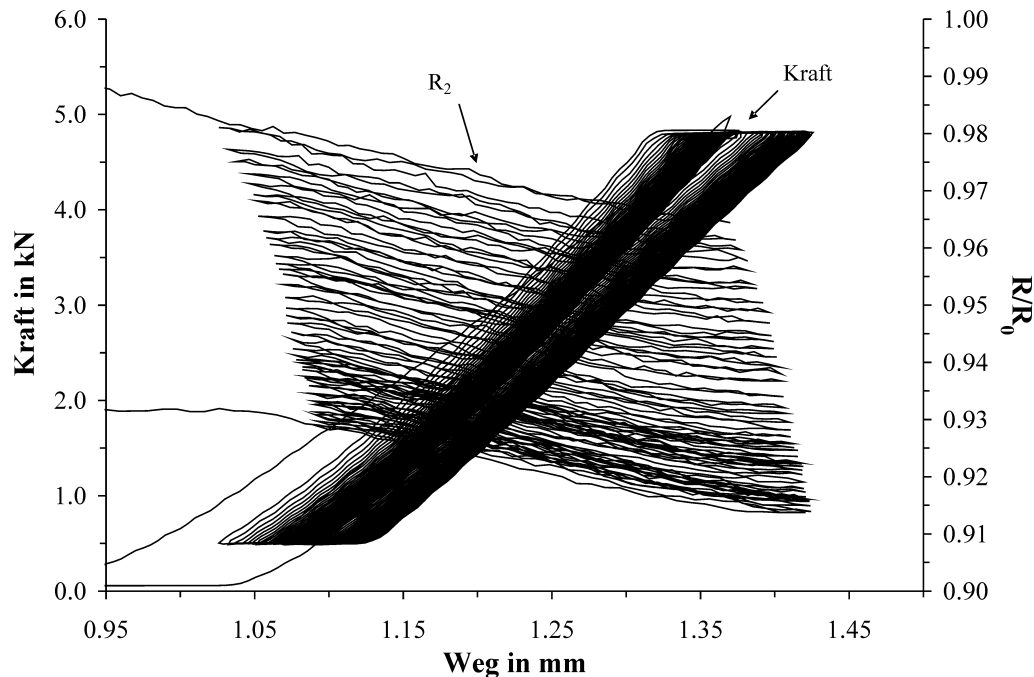


Abbildung 25: Änderung des elektrischen Widerstands eines oberflächennahen Bereichs eines *SiC*-faserverstärkten Glases unter zyklischer Druckbelastung (Der Anfangswert des elektrischen Widerstands wurde auf $R/R_0 = 1,0$ normiert. Belastungsdauer 100 min, 45 Zyklen; Kontaktierungsschema siehe Abb. 24)

Verfügung stehende Zeit während der Entlastungsphase reicht nicht aus, die Ausrichtungsänderung vollständig zurückzunehmen. Jedoch ist aus der Abbildung 25 auch zu erkennen, dass sich die Kraft zwar in einem konstanten Bereich bewegt, der dazu gehörige Weg sich aber ebenfalls verändert, um sich im Verlauf der Messung auf einem konstanten Niveau einzupegeln. Aus diesem Grund müsste die Änderung des elektrischen Widerstands nach einer unendlichen Belastungsdauer zum Stillstand kommen, wenn sie vollständig irreversibel verläuft, oder sich bis zum Einsetzen des ersten Ermüdungsbruchs weiter nahezu reversibel verhalten und bei vollständiger Entlastung bis zu einem gewissen Grad zeitabhängig wieder zurück gehen. Eine verlängerte zyklische Belastungsdauer sollte hier zur Aufklärung beitragen. Die Ergebnisse dieser Messung werden in der Abbildung 26 dargestellt. Hier ist sehr gut die Änderung des Wegs den der obere Stempel während der Messung zurücklegt im Vergleich zur Änderung des elektrischen Widerstands bestimmter Probenbereiche zu sehen. Man erkennt, dass sich nach einer anfänglichen „Eingewöhnungsphase“ ungefähr in den ersten 10 Zyklen, in denen sich sowohl der elektrische Widerstand als auch der Weg sehr schnell verändern, eine stetige relative Veränderung beider Messgrößen auftritt. Während dieser

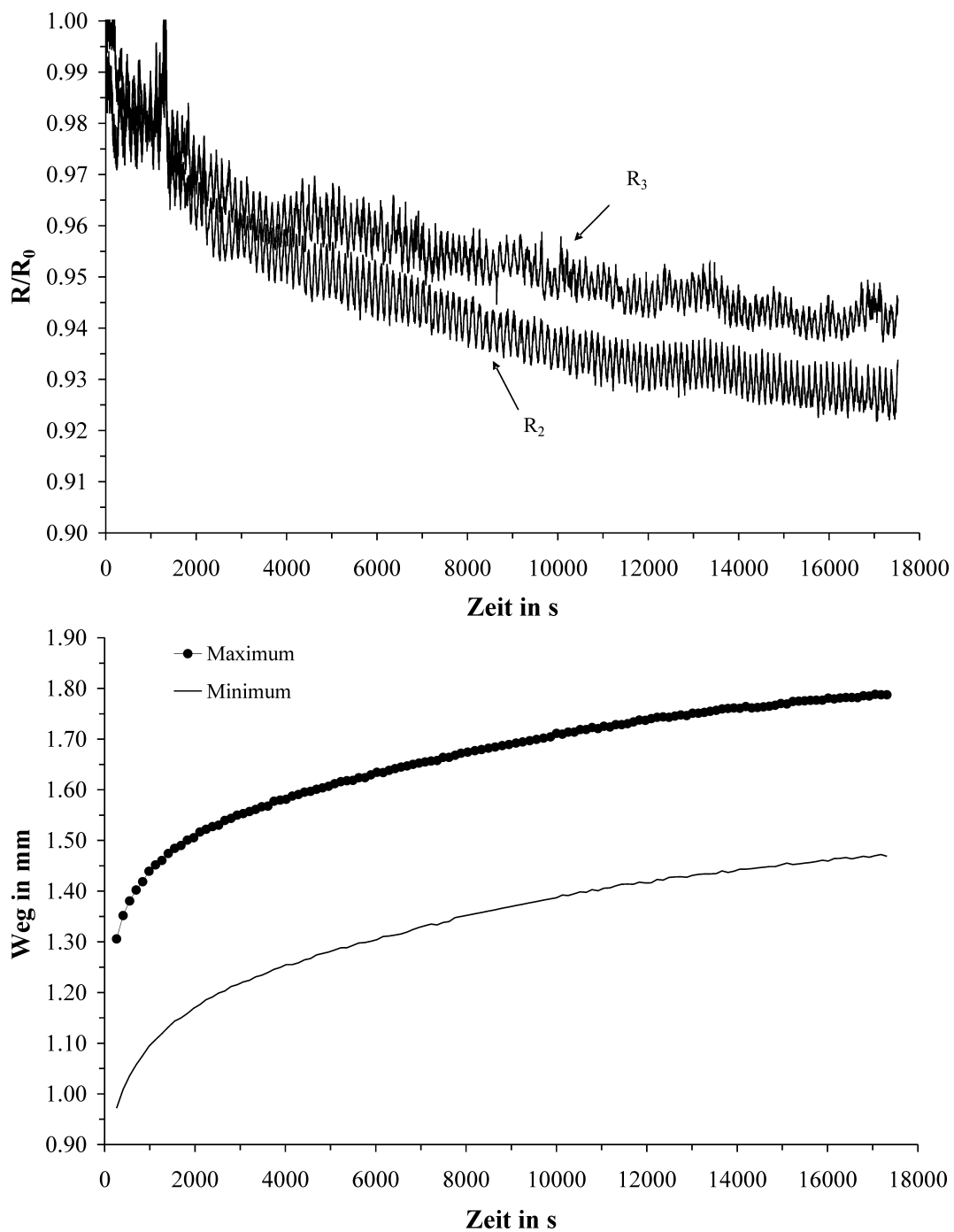


Abbildung 26: Änderung des elektrischen Widerstands zweier oberflächennaher Bereiche eines *SiC*-faserverstärkten Glases unter zyklischer Druckbelastung (0,5 bis 4,8 kN) - oben - und die dazugehörige Veränderung des Stempelweges in Abhängigkeit von der Belastungsdauer - unten - (Die Anfangswerte der elektrischen Widerstände wurden auf $R/R_0 = 1,0$ normiert. Belastungsdauer 300 min, 127 Zyklen; Kontaktierungsschema siehe Abb. 24)

Zeit scheint es, als ob die Probe mit jedem Belastungszyklus ein wenig mehr gestaucht würde. Da während der gesamten Messung der durchgeführte Kraftbereich von 0,5 bis 4,8 kN konstant blieb, der Weg sich aber um ca. 0,5 mm verschob, kann die Ursache für den bis hierhin stetigen relativen Abfall des elektrischen Widerstands nur die fortschreitende Probenkompression sein, welche natürlich auch zu einer weiteren Ausrichtung des turbostratischen Kohlenstoffs hin zur nahezu idealen Graphitstruktur führt. Der elektrische Widerstand steigt bis zur vollständigen Entlastung nach dem letzten 128. Zyklus wieder an, wobei er am Ende der Messung einen Wert vergleichbar mit dem zu Beginn des 104. Zyklus besitzt, während der Weg bei vollständiger Entlastung einen Wert vergleichbar mit dem Beginn des 68. Zyklus besitzt. Aus dieser Tatsache könnte jetzt geschlussfolgert werden, dass das vorliegende *SiC*-faserverstärkte Duran®-Glas während einer zyklischen Belastung unter Druck einer gewissen dauerhaften Verformung unterliegt, welche zur Veränderung der Faser/Matrix-Grenzfläche führt. Ob diese Veränderungen tatsächlich irreversibel verlaufen oder lediglich einer bestimmten Entspannungszeit unterliegen, wurde bis zum heutigen Zeitpunkt noch nicht eindeutig geklärt. Auf jeden Fall kann man aber davon ausgehen, dass die Ursache für den Abfall des elektrischen Widerstands eine Druckbelastung der Probe ist, welche zu einer Ausrichtung des an der Faser/Matrix-Grenzfläche befindlichen turbostratischen Kohlenstoffs hin zu einer nahezu einheitlich orientierten Kohlenstoffschicht führt. Diese Ausrichtungsänderung verläuft bei kurzzeitiger Belastung vollständig reversibel.

8 Ausnutzung der Temperaturempfindlichkeit

Nachdem also prinzipiell geklärt werden konnte, dass es möglich ist, mithilfe der Messung des elektrischen Widerstands eine Vorhersage zur orts aufgelösten mechanischen Probenschädigung zu erhalten, sollte nun untersucht werden, ob sich dieses Prinzip auch zur Registrierung einer thermischen Belastung eines *SiC*-faserverstärkten Duran®-Glases eignet.

Zu diesem Zweck wurden sowohl spezielle Modellprobekörper am Institut für Keramische Werkstoffe produziert als auch auf Proben der Schott AG zurückgegriffen. Die elektrischen Messungen wurden wieder gemeinsam mit dem Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt.

8.1 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands

Zur Erfassung des Temperatureinflusses und die damit verbundene Erkennung von thermisch hervorgerufenen Schäden wurden beispielhaft für beide im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *SiC*-Fasertypen allein die für die weitere Verwendung in den Modellprobekörpern vorgesehenen *SiC*-Fasern vom Typ TM-D1E08PX hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit ihres elektrischen Widerstands untersucht. Es wurde ein Bereich zwischen Raumtemperatur und 700 °C ausgewählt. In diesem Temperaturbereich ist es üblich *SiC*-faserverstärkte Gläser einzusetzen. Die mit Leitsilber kontaktierten Faserbündel wurden in einem Rohrofen unter Luftsauerstoff kontinuierlich bis zur gewünschten Maximaltemperatur aufgeheizt und ohne Haltezeit wieder abgekühlt. Während dieser Temperaturbehandlung wurde in situ ihr elektrischer Widerstand gemessen, wobei die kontaktierten Faserenden nur Temperaturen bis ca. 200 °C ausgesetzt waren. Eine Zusammenfassung dieser Messungen gibt die Abbildung 27. So konnte bis zu einer Maximaltemperatur von 200 °C eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus des spezifischen elektrischen Widerstands der Fasern von der reziproken Temperatur ermittelt werden. Bei Temperaturen oberhalb 200 °C beginnt die Kurve vom linearen Verlauf abzuweichen. Beeinflusst wird dieser Effekt möglicherweise von der Ausbildung einer Oxidationsschicht auf der Faseroberfläche, welche den leitenden Querschnitt der Faser verringert und den elektrischen Widerstand erhöht. Ausdruck dessen sind die Kurven der bis zu einer Maximaltemperatur von 500 °C behandelten Fasern. Bis zu dieser Temperatur besitzen die *SiC*-Fasern auf jeden Fall das für einen Halbleiter typische Verhalten. Bei höheren Temperaturen beginnt sich das elektrische Verhalten der Fasern zu verändern. Nun liegt der während der Abkühlphase gemessene elektrische Widerstand unter den während des Aufheizens ermittelten Werten. Der Grund für diese

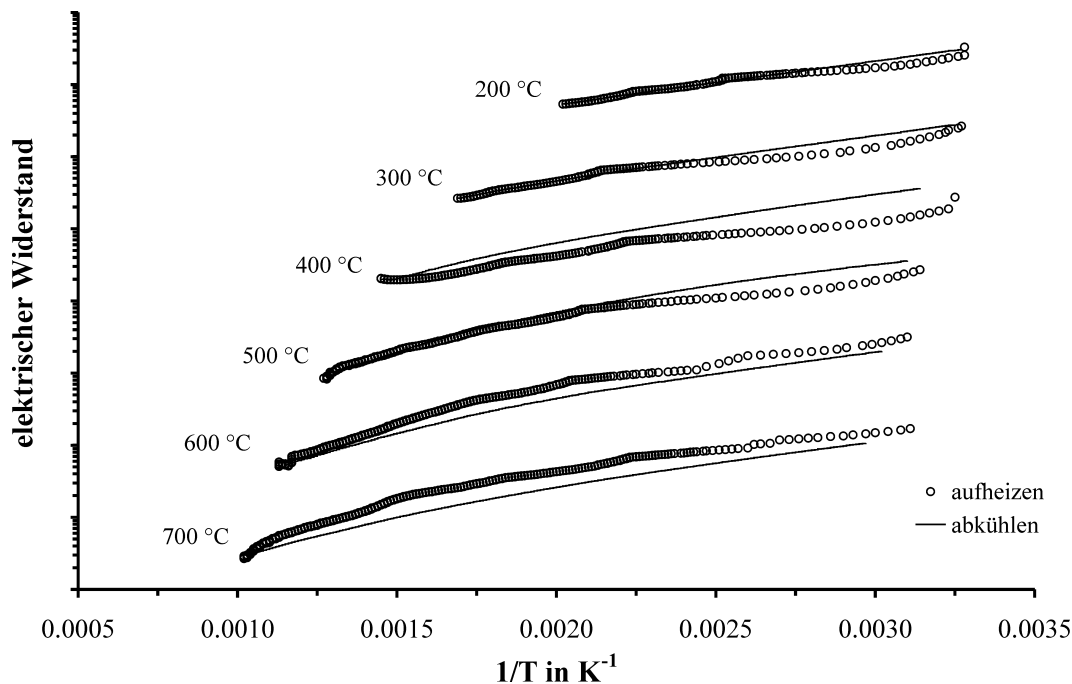


Abbildung 27: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands der Tyranno® *SiC*-Fasern vom Typ TM-D1E08PX bei einer in situ Messung während der Temperaturbehandlung bis zur angegebenen Maximaltemperatur

Widerstandsverringern ist vermutlich die im Kapitel 6.1 erwähnte Umstrukturierung des in den Fasern vorhandenen freien Kohlenstoffs zu einer graphitartigen Struktur, die sich besonders bei hohen Temperaturen zu quasi durchgehenden Leiterbahnen vernetzt (Perkolationsstruktur), sodass dann auch der Einfluss der Querschnittsverringern vernachlässigbar wird [Mon96, Del93, Mon90].

Neben den *SiC*-Fasern wurden auch die *SiC*-faserverstärkten Gläser auf die Temperaturabhängigkeit ihrer elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Während der Einfluss der Heißpresstemperatur während der Herstellung bereits im Abschnitt 6.2 ausführlich dargelegt wurde, stand jetzt die Veränderung des elektrischen Widerstands eines fertigen Komposits während einer erneuten Temperaturbehandlung im Vordergrund. Verbunde der Schott AG wurden zu diesem Zweck in einem Rohrofen unter Luftsauerstoff einer Wärmebehandlung unterzogen. Der elektrische Widerstand wurde über eine 4-Kontakt-Messung in situ ermittelt. Als Kontaktmaterial wurde Leitsilber verwendet. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in der Abbildung 28 dargestellt.

Als erstes erkennt man, dass sich der Komposit wie ein Halbleiter verhält und keine Hysterese zwischen Aufheiz- und Abkühlphase auftritt. Die Ursache für die Unregelmäßigkeiten in der Kurve, die ab einer Temperatur von 345 °C zu verzeichnen sind, ist der

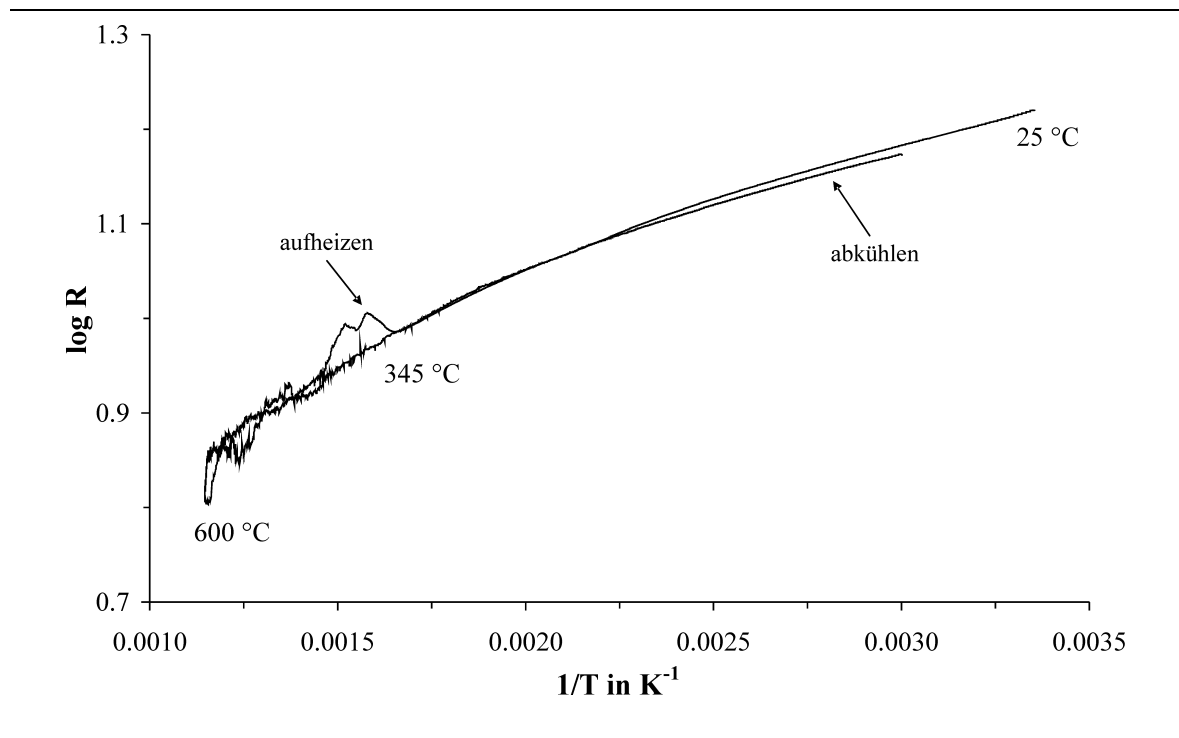


Abbildung 28: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands *SiC*-faserverstärkter Gläser am Beispiel einer Verbundprobe der Schott AG bei einer in situ Messung während einer Temperaturbehandlung bis 600 °C

Beginn des Ausbrennens der organischen Phase des Leitsilbers. Dieser Vorgang führte zu dem instabilen Kurvenverlauf und begrenzte die Temperaturbehandlung auf eine Maximaltemperatur von 600 °C, da es aufgrund der Probengeometrie nicht möglich war, die Kontaktstellen außerhalb der kritischen Temperaturzone zu halten. Nichtsdestotrotz konnten bis zu einer Temperatur von 600 °C durch die Widerstandsmessungen keine Strukturänderungen oder Abweichungen vom normalen Verhalten des Verbundes detektiert werden. Folglich sollte sich das System zur Erkennung einer möglichen Probenerwärmung eignen.

8.2 Anwendung bei lokaler Probenerwärmung

Die nachgewiesene Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands wurde nun zum Nachweis einer lokalen Probenerwärmung herangezogen. Es sollte nachgewiesen werden, dass es prinzipiell möglich ist, eine Lokalisierung einer einsatzbedingten thermischen Bauteilüberhitzung zu erhalten. Hierzu wurde ein Modellprobekörper eines vereinfachten zweidimensional *SiC*-faserverstärkten Glases hergestellt. In diesen wurden wenige *SiC*-Faserbündel gut sichtbar gitterförmig eingebaut. Die Probe wurde

dann auf einer Leiterplatte befestigt und die Bündel wurden an den Enden, wie bei den Messungen während einer mechanischen Belastung, mittels Kupferelektroden und Leitsilber kontaktiert. Über einen Messstellenumschalter konnte nun von diesen „Kanälen“ der Wert des elektrischen Widerstands ermittelt werden. Die Abbildung 29 gibt einen Eindruck von dieser Messanordnung.

Der Modellprobekörper wurde dann mithilfe einer Flamme lokal erwärmt. Die thermische Belastung führte zu einem Abfall des elektrischen Widerstands im entsprechenden Faserbündel. Die einsetzende Wärmeausbreitung war online über die Messung der Widerstandsänderung nachweisbar und konnte lokal aufgelöst werden. Die Ansprechzeit der Messapparatur betrug nur wenige Sekunden und bereits eine geringe Temperaturerhöhung konnte detektiert werden. Ebenso konnte natürlich auch die Abkühlung der Probe online verfolgt werden und auch nach mehreren hundert Erwärmungen funktionierte die Erkennung der Temperaturänderung problemlos. Die Abbildung 30 zeigt das Ergebnis einer solchen online-Messung.

Natürlich befinden sich in einem kommerziellen zweidimensional *SiC*-faserverstärkten Glas wesentlich mehr *SiC*-Faserbündel als in den hier zur Messung verwendeten Modellprobekörpern. Außerdem wurde darauf geachtet, dass es keine Berührungen der Faserbündel (Leiterbahnen) untereinander gibt, um eine möglichst exakte Ortsauflösung zu erreichen. Da diese Voraussetzungen aber in einem kommerziellen Verbund nicht gegeben sein werden, muss hier von „Querströmen“ ausgegangen werden, die das Ergebnis verfälschen können. Aus diesem Grund wurden weiterführende Überlegungen angestellt, wieviele Orientierungen überhaupt zur Messung herangezogen werden müssten, um eine zweidimensionale Auflösung einer Temperaturverteilung zu erhalten. Geht man davon aus, dass ein Glas ähnlich dem Modellprobekörper zweidimensional, in der 0° und 90° Richtung, mit einem Fasergewebe verstärkt wurde, so bestehen Verbindungen zwischen den Faserbündeln in diesen beiden Richtungen, während zwischen den Fasergewebematten erfahrungsgemäß immer eine wenige Micrometer dicke Schicht reinen Matrixglases existiert. Erwärmt sich nun solch ein Bauteil im Inneren, so sinkt der Widerstand unmittelbar in der betroffenen Fasergewebematte in beiden Verstärkungsrichtungen (0° und 90°), während die Widerstände der benachbarten Fasergewebematten noch eine kurze Zeitspanne unverändert bleiben, bis auch sie die Temperaturerhöhung aufgrund der Wärmeleitung erreicht hat, man also eine Widerstandsänderung in der dritten Dimension, senkrecht zu den Fasermatten messen kann. Somit wäre durch orts- und zeitaufgelöste Messungen in den beiden Verstärkungsrichtungen (z. B. in der Probenhöhe abwechselnde Kontaktierung in der 0° -Verstärkungsrichtung und in der 90° -Verstärkungsrichtung) eine zweidimensionale Vorhersage der Temperaturveränderung möglich. Bei einem unidirektional faserverstärkten Glas existiert ebenfalls auf-

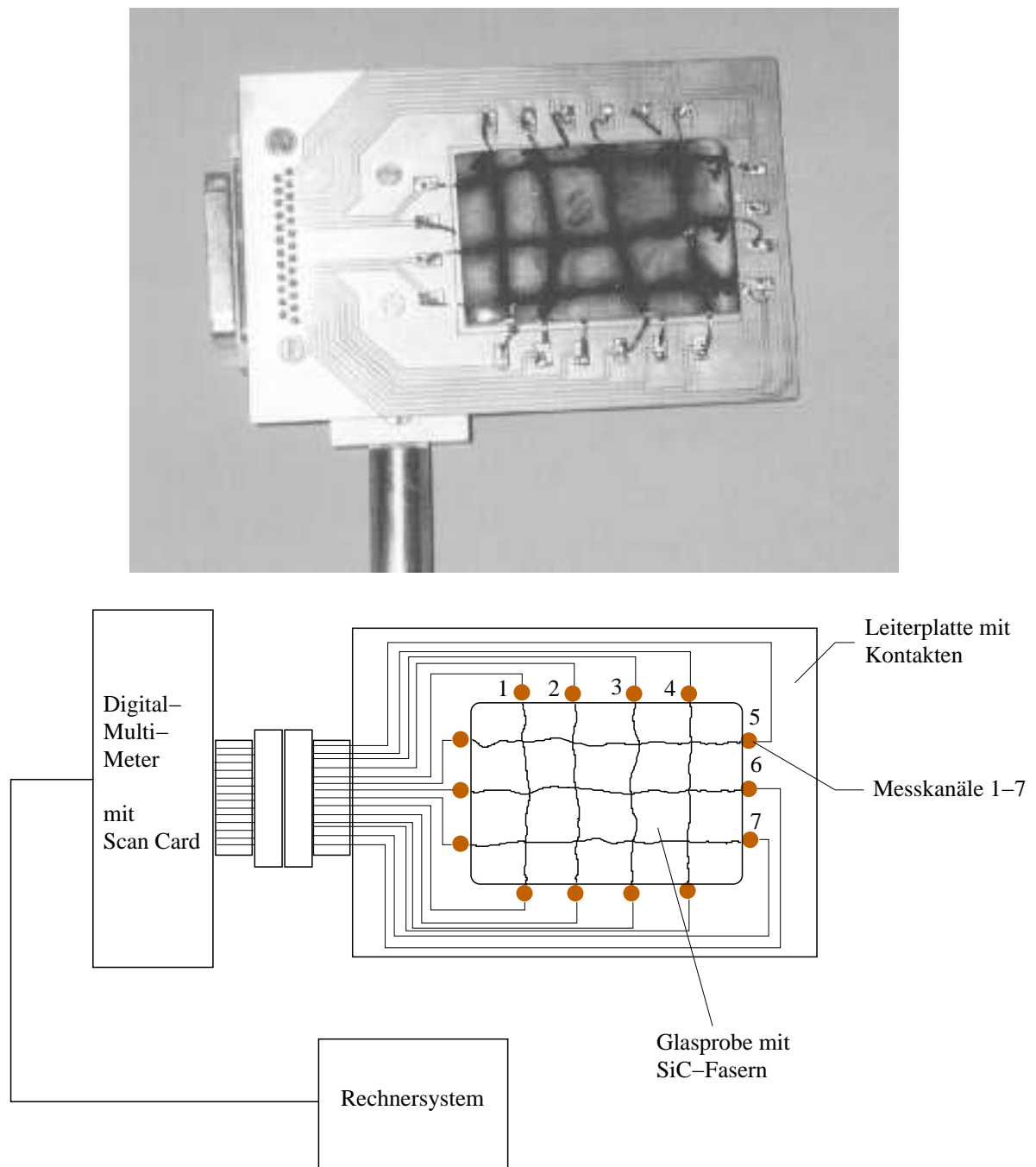


Abbildung 29: Leiterplatte mit kontaktierter Probe zur Ortsauflösung einer Temperaturbelastung - oben - und schematischer Aufbau einer Messanordnung - unten - (Die Originalleiterplatte war mit zehn Messkanälen ausgestattet, so dass Proben mit maximal zehn Faserbündeln eingesetzt werden konnten.)

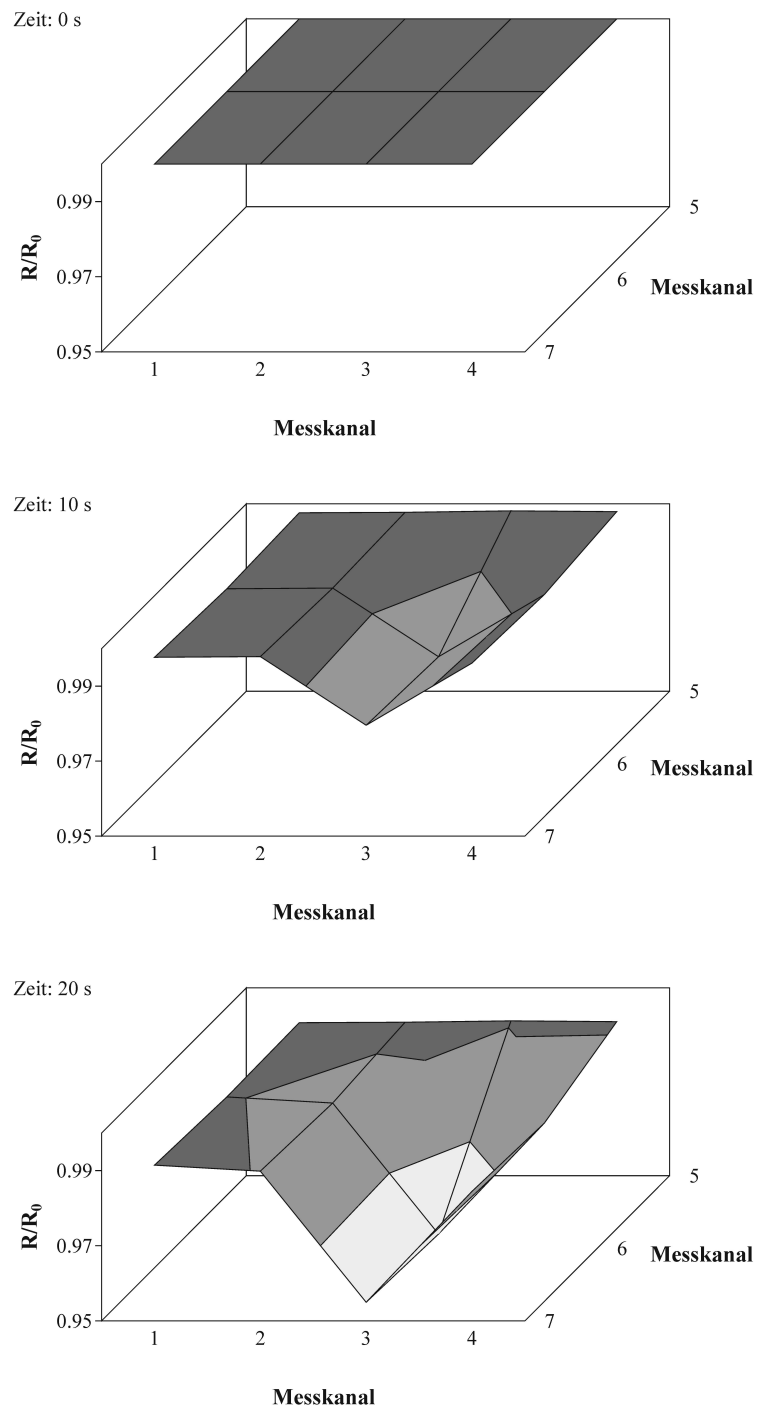


Abbildung 30: Ergebnis einer online-Messung des elektrischen Widerstands mit Ortsauflösung bei lokaler Erwärmung eines Modellprobekörpers am Messkanal 3 (Kontaktierungsschema siehe Abb. 29; Beginn der Temperatureinwirkung zum Zeitpunkt $t = 0$ s)

grund der Wickeltechnik bei der Verbundkörperherstellung eine solche dünne Schicht Matrixglas zwischen den einzelnen Faserlagen (siehe auch Abb. 11, S. 53). Deshalb sollte auch hier bei einer orts- und zeitaufgelösten Messung des elektrischen Widerstands in der Verstärkungsrichtung und in einer dazu senkrecht verlaufenden Richtung durch Mehrfachkontaktierung eine zweidimensionale Bestimmung der Temperaturerhöhung möglich sein.

Vermutlich würde es aber ausreichen, eine grundsätzliche Temperaturerhöhung eines Bauteils vor allem *rechtzeitig* zu detektieren, da ja ein *SiC*-faserverstärktes Glas auch eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt und sich die Temperaturveränderung innerhalb kürzester Zeit auf das gesamte Bauteil auswirken würde. Deshalb ist eine kurze Ansprechzeit des Messsystems und eine hohe Empfindlichkeit auf geringste Temperaturschwankungen wesentlich wichtiger als eine genaue Ortsauflösung. Beide Voraussetzungen wären im System *SiC*-Faser/Glasmatrix erfüllt.

Teil III

Untersuchungen zur Entwicklung eines transluzenten faserverstärkten Glases

Der zweite Teil der Arbeit bestand in der Entwicklung eines optisch transluzenten aber dennoch faserverstärkten Glases. Dabei sollten durch geschickte Kombination ausschließlich kommerziell vorhandener Ausgangsmaterialien und mithilfe einer einfachen Herstellungstechnik einem bereits etabliertem Produkt neue potentielle Einsatzfelder erschlossen werden.

Die Hauptaufgabe lag darin, nach einer geeigneten Faser/Matrix-Zwischenschicht zu suchen, welche die Fasern während des Heißpressens vor Reaktions- und/oder Diffusionsprozessen mit dem Matrixglas schützt, typische Verstärkungsmechanismen ermöglicht und zudem die Transluzenz der Verbunde nicht beeinträchtigt.

Sämtliche Faserbeschichtungen wurden am Institut für Chemie der TU Chemnitz unter der Leitung von Prof. Dr. Günter Marx durchgeführt.

Einige der in diesem Kapitel besprochenen Ergebnisse wurden bereits in [Fan01c, Fan01d, Fan02, Fan03, Mül03, Fan05] veröffentlicht.

9 Ausgangsuntersuchungen

9.1 Verbundprobenherstellung und Faserbeschichtung

Zur Herstellung der unidirektional glasfaserverstärkten Gläser wurde am Institut für Keramische Werkstoffe eine Infiltrations- und Wickelanlage aufgebaut, die eine problemlose Infiltration der Faserbündel mit dem Glasschlicker sowie die anschließende Trocknung analog dem im Abschnitt 2.1 beschriebenen Schlickerinfiltrationsprozess ermöglichte. Durch einen in den Prozess integrierten Rohrofen wurde das kontinuierliche Entfernen der auf den Quartzel®-Fasern vorhandenen organischen Schlichte bei 800 °C unmittelbar vor dem Eintauchen des Faserbündels in den Glasschlicker realisiert. Die nachfolgende Verdichtung der Verbunde erfolgte sowohl in einem Gasdrucksinterofen der Fa. KCE Sondermaschinen GmbH bei einer Maximaltemperatur von 1000 °C als auch in einer im Verlauf der Arbeiten am Institut für Keramische Werkstoffe errichteten und unter Normalatmosphäre bei 850 °C betriebenen Heißpresse. Der zur Verdichtung benötigte Druck von 50 *bar* wurde in allen Fällen 10 bis 15 Minuten nach Erreichen

der Maximaltemperatur aufgebracht und während des Abkühlens bis 520 °C (T_g des Matrixglases) gehalten. Bei der Probenverdichtung im Gasdrucksinterofen wurde auf Erfahrungen vorangegangener Arbeiten zurückgegriffen, wo eine Temperatur von 1000 °C als notwendig befunden wurde, um dichte Proben aus Duran®-Glas herstellen zu können. Da im vorliegenden Fall die Verarbeitungstemperatur aber so niedrig wie möglich gehalten werden sollte, um die Verstärkungsfasern nicht zu schädigen, wurde mit dem Einsatz einer Heißpresse der Prozess der Probenverdichtung neu eingestellt und im Hinblick auf eine möglichst niedrige Temperatur optimiert. Der Druck von 50 bar wurde übernommen, um die Proben miteinander vergleichen zu können.

Bei der Verdichtung im Gasdrucksinterofen wurde während des Aufheizens bis zum Erreichen der Maximaltemperatur ein Vakuum gehalten und der Druck über das Einbringen des Inertgases Argon in die Ofenkammer erzeugt. Die Probe wurde zu diesem Zweck mit Graphitfolie ummantelt und in einen Graphittiegel gebettet. Im Gegensatz dazu wurde in der Heißpresse der benötigte Druck mechanisch über eine Hydraulikpresse aufgebracht. Hierzu wurde die getrocknete Probe in eine Pressform aus hochwarmfestem Stahl eingebaut. Als Trennmedium diente in diesem Fall eine auf die Presswerkzeuge aufgesprühete Schicht aus Bornitrid. In allen Fällen wurden die Proben nach der Verdichtung von Rückständen der Trennmittel befreit und gereinigt. Die entsprechenden Temperatur-Zeit-Regime sind der Abbildung 31 zu entnehmen.

Die eingesetzten Fasern wurden vor der Infiltration beschichtet, um die gewünschten Verstärkungsmechanismen durch die Fasern über eine vergleichsweise „schwache“ Faser/Matrix-Zwischenschicht zu steuern. Aufgrund der beabsichtigten Transluzenz des fertigen Komposits sollten diese Beschichtungen optisch transparent sein und in ihrer Brechzahl möglichst nahe an der von Faser und Matrix liegen. Des Weiteren sollten sie verhindern, dass es während des Verdichtungsprozesses zu einem „Verschmelzen“ der Netzwerke von Faser- und Matrixglas kommt.

In erster Linie wurde dabei auf eine Beschichtung mit hexagonalem Bornitrid gebaut. Dieses Material ist optisch transparent und wird aufgrund seiner graphitähnlichen Schichtstruktur bereits als Gleitschicht in faserverstärkten Verbundwerkstoffen erfolgreich eingesetzt [Gul90, Cha93, Gon95, Mor04, Wen04]. Als Einkristall verhält es sich aufgrund der Schichtstruktur extrem anisotrop ($n_o = 2,20$; $n_{ao} = 1,66$). Für bei 800 °C über CVD abgeschiedene polykristalline Filme wurde eine Brechzahl von $n \approx 1,7$ gefunden [Gme74]. Damit wäre zwar der für die Faserbeschichtung zu erwartende Brechungsindex bis zu 10 % größer als der von Glasfaser und Matrix, aber da ja mit Schichtdicken von nur wenigen Nanometern gearbeitet werden sollte, die bis zu zwei Größenordnungen kleiner als die Lichtwellenlänge sind, wurde davon ausgegangen, dass der Einfluss auf die optische Transluzenz soweit vernachlässigbar sein würde, dass

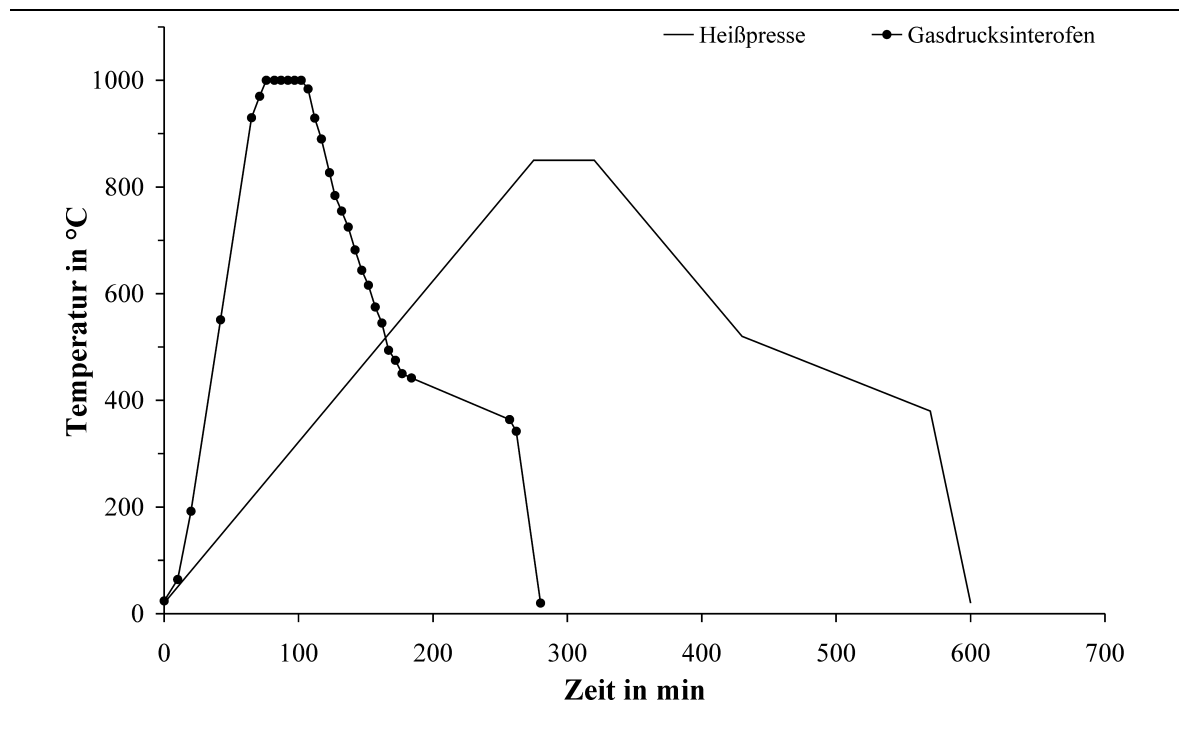


Abbildung 31: Temperatur-Zeit-Regime der Verbundprobenherstellung in der Heißpresse im Vergleich zum Gasdrucksinterofen

man durchaus transluzente Komposite erhalten kann. In [Gme74] wird zur Absorption im Sichtbaren und UV-Bereich auch betont, dass im Wellenlängenbereich von 185 bis 750 nm an 600 nm dicken BN-Filmen keinerlei Absorptionsbanden beobachtbar sind. Neben dem hexagonalen Bornitrid wurden zu Vergleichszwecken die oxidischen Materialien TiO_2 und SnO_2 als Beschichtungsmaterial eingesetzt. Zwar konnten im Fall dieser Oxide aufgrund der Andersartigkeit ihrer Struktur im Vergleich zum hexagonalen Bornitrid und der damit nicht vorhandenen Gleitebenen an der Faser/Matrix-Grenzfläche keine Verstärkungsmechanismen wie *debonding* und Faser *pull-out* erwartet werden, dennoch könnte, da durch diese kristallinen Oxide Strukturinhomogenitäten eingebracht werden, die als lokale „Sollbruchstellen“ fungieren, eine Risablenkung und die damit verbundene Energiedissipation ein sofortiges Durchschneiden der Fasern verhindern und zur Verstärkung des Glases beitragen. So fanden beide Materialien auch bereits erfolgreich als Faserbeschichtungsmaterial Verwendung [Mah89, Vai92, Cha93, Mar02]. Und obwohl in allen Fällen ausschließlich die mechanischen Eigenschaften der Verbunde im Vordergrund standen, wurde in [Mar02] für das TiO_2 dessen optische Transparenz angemerkt. Nach [D'A98] liegen die Brechungsindizes beider Oxide mit $n = 1,997\text{--}2,093$ für das SnO_2 und $n = 2,6158\text{--}2,9029$ für das TiO_2 (Rutil) ebenfalls deutlich über denen der Fasern und des Matrixglases. Aber auch

hier sollte der Einfluss auf die optische Transluzenz des fertigen Komposits aufgrund der zu erwartenden geringen Schichtdicke vernachlässigbar sein.

Alle Faserbeschichtungen wurden mittels kontinuierlicher thermischer CVD bei Normaldruck vom Institut für Chemie der TU Chemnitz durchgeführt. Aus diesem Grund soll hier auf eine ausführliche Beschreibung des Prozesses verzichtet und auf die Literatur [Die98, Nes99, Die00, Wei01] verwiesen werden. Es ist jedoch zu beachten, dass alle beschichteten Fasern im Rahmen des Beschichtungsprozesses kurzzeitig Temperaturen von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt waren.

Zusätzlich erfolgte neben den beschichteten Fasern der Einsatz unbeschichteter und entschlichteter (Quartzel®-Fasern) Originalfasern.

9.2 Charakterisierung der beschichteten Fasern

Bei der Charakterisierung der Ausgangsmaterialien bestand eine wesentliche Aufgabe in der Überprüfung der Fasereigenschaften nach einer aufgetragenen Beschichtung. Dabei kamen sowohl elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Schichtmorphologie als auch die Bestimmung der Einzelfaserzugfestigkeit zum Einsatz. Diese Messungen erfolgten an einem Einzelfaserzugmodul der Fa. Kammrath & Weiss GmbH bei Raumtemperatur mit einer Belastungsgeschwindigkeit von $1\text{ }\mu\text{m/s}$. Pro Charge wurden mindestens 20 Fasern gemessen. Die typische Standardabweichung der Ergebnisse betrug $24 \pm 5\text{ }\%$. Die Strukturuntersuchungen wurden an einem hochauflösenden FE-REM LEO Gemini 1530 der Fa. Carl Zeiss AG durchgeführt.

9.2.1 Bornitridbeschichtung

Die Untersuchungen an mit hexagonalem Bornitrid beschichteten belCoTex®-Fasern wiesen auf gleichmäßige, gut haftende und fehlerfrei aufgetragene Schichten hin (Abb. 32). Die Oberfläche der unbeschichteten Fasern ist, wie für amorphe Materialien üblich, glatt und lässt auch bei höchsten Vergrößerungen am Rasterelektronenmikroskop keine makroskopische Struktur erkennen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Faserbeschichtung auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern wurden zunächst Beschichtungen unterschiedlicher Dicke erzeugt, wobei die Schichtdicken anhand eines Querschliffs am Rasterelektronenmikroskop abgeschätzt wurden. Ein Beispiel eines solchen Faserquerschliffs gibt ebenfalls die Abbildung 32. Es zeigte sich, dass diese Schichten ausgesprochen fein und dicht strukturiert sind und nur bei sehr hohen Vergrößerungen eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit der Fasern zu erkennen ist. Auch die ca. 25 nm dicke BN-Beschichtung der als Alternative eingesetzten Quartzel®-Fasern wirkte sehr gleichmäßig, obwohl sie generell eine leicht

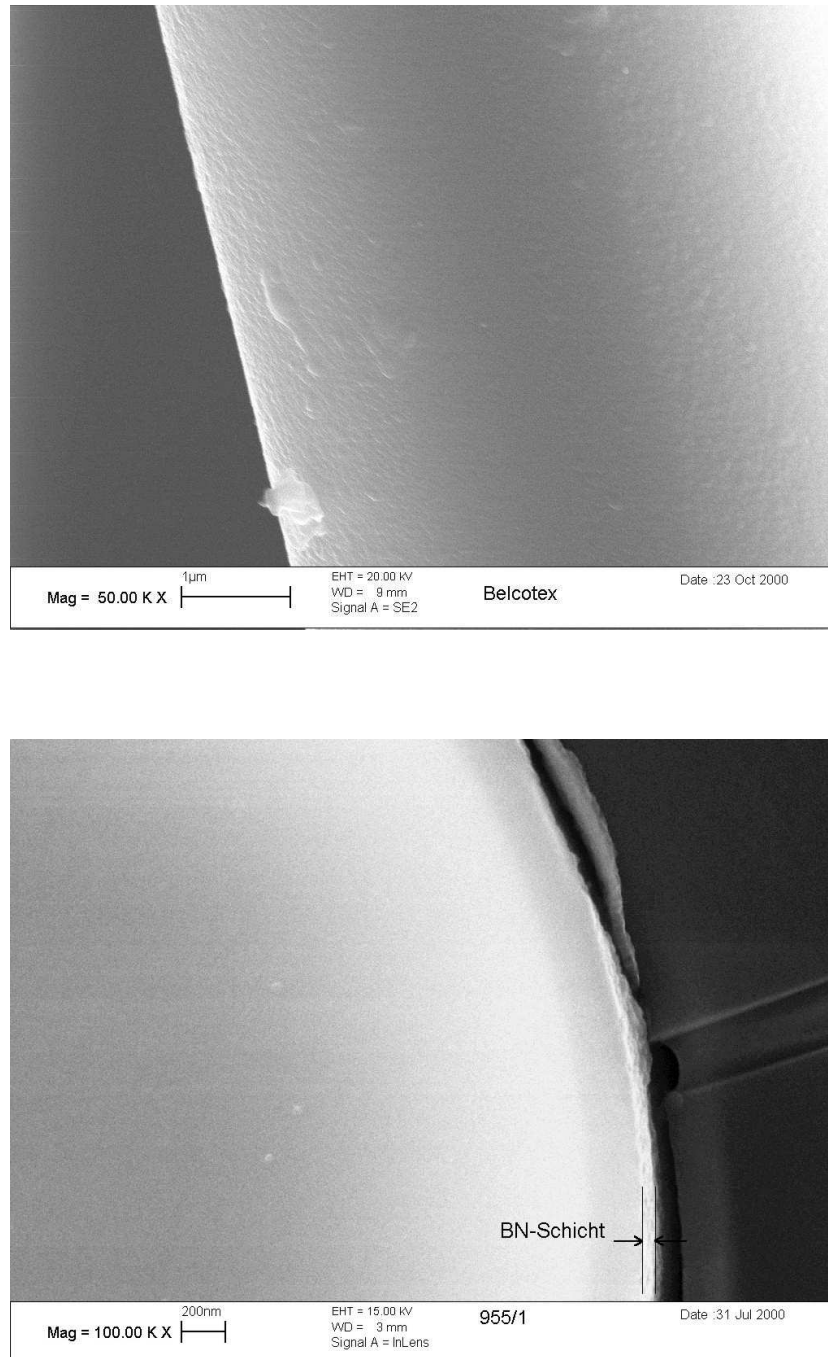


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche - oben - und des Querschliffs - unten - einer mit ca. 75 nm Bornitrid beschichteten belCoTex®-Faser

größere und lockere Struktur aufweist und zum Inselwachstum neigt. Zudem gibt es Bereiche an der Faseroberfläche, die nicht vollständig beschichtet erscheinen. (Abb. 33).

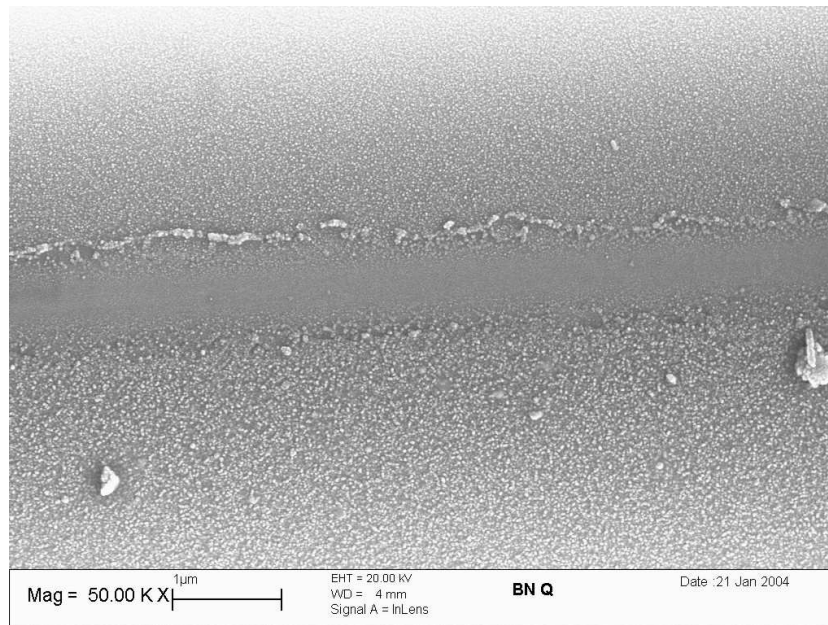


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer mit ca. 25 nm Bornitrid beschichteten Quartzel®-Faser

Vermutlich sind diese Fehlstellen auf die unmittelbare Berührung der benachbarten Fasern im Faserbündel zurückzuführen. Die Quartzel®-Fasern sind, im Gegensatz zu den belCoTex®-Fasern, im Ausgangszustand mit einer organischen Schlichte überzogen, die eine Separierung der einzelnen Fasern unmöglich macht. Zwar wird die Schlichte vor dem Beschichtungsprozess thermisch entfernt, dennoch liegen die Fasern im Bündel auch danach sehr dicht nebeneinander, während die belCoTex®-Stapelfasern sehr locker als Garn aufgewickelt verarbeitet wurden. Aus diesem Grund sind die Fehlstellen in der Beschichtung der Quartzel®-Fasern mit großer Wahrscheinlichkeit auf die dichtere Packung im Faserbündel zurückzuführen.

Zur Bestimmung des Einflusses der Faserbeschichtung auf die mechanischen Eigenschaften der Fasern wurden Messungen der Einzelfaserzugfestigkeit durchgeführt.

Die belCoTex®-Fasern bestehen aus einem durch Auslaugung erzeugtem porösen SiO_2 -Netzwerk, welches in der Lage ist zu relaxieren und sich bei Temperaturerhöhung verfestigen kann. Das führt dann zunächst zu einer Schrumpfung der Faser, bis sich die Struktur im Gleichgewicht befindet. Als Folge der Faserschrumpfung verliert die Faser an Elastizität und die Dehnung nimmt ab. Bei belCoTex®-Fasern, an denen die Faserbeschichtung über einen Wärmebehandlungsprozess simuliert wurde, verringerte sich

die Dehnung auf 57 % des Wertes der Originalfasern. Gleichzeitig wurde auch für die Festigkeit dieser Fasern ein um 18 % im Vergleich zu den unbehandelten Fasern verminderter Wert gemessen. Ähnliches konnte auch im Fall der beschichteten belCoTex®-Fasern beobachtet werden. Nach der Bornitridbeschichtung verringerte sich die Dehnung aufgrund der bei der Beschichtung vorherrschenden thermischen Belastung. Allerdings verbesserte sich hier gleichzeitig die mechanische Festigkeit. Beides führte zu einer deutlichen Erhöhung des E-Moduls (Abb. 34). Zusätzlich wurde festgestellt, dass

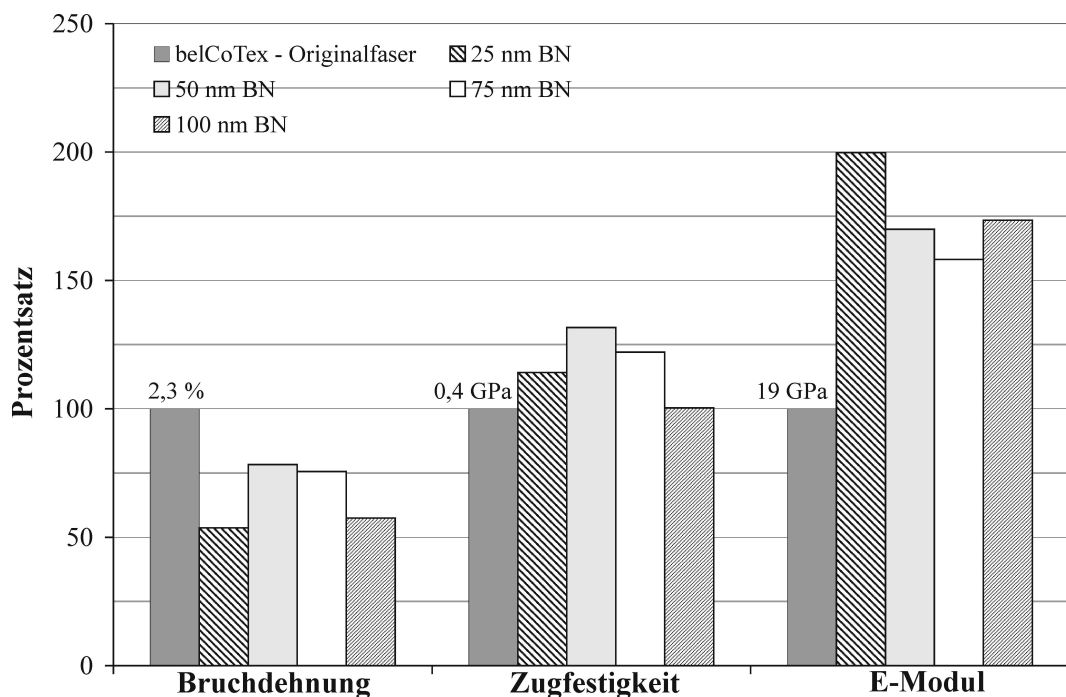


Abbildung 34: Mechanische Kennwerte der mit Bornitrid in unterschiedlichen Dicken beschichteten belCoTex®-Fasern im Vergleich zur unbeschichteten Originalfaser (Die Werte der Ausgangsfasern entsprechen jeweils 100 %.)

mit zunehmender Beschichtungsdauer und damit zunehmender Schichtdicke die Festigkeit bei einer Schicht von 50 bis 75 nm Stärke ein Maximum durchläuft. Dabei erhöhte sich die mechanische Festigkeit um mehr als 20 % im Vergleich zur unbeschichteten Faser. Aus diesem Grund wurden für die weiteren Arbeiten belCoTex®-Fasern mit einer Schichtdicke von ca. 75 nm bevorzugt. Der Grund für diesen Verlauf der Zugfestigkeit liegt vermutlich in der Glättung bzw. Ausheilung der Faseroberfläche durch die aufgebraute Beschichtung. So können zunächst durch die nur wenige Nanometer starke Beschichtung ein Versagen auslösende Oberflächenphänomene überdeckt werden, was wesentlich zur Erhöhung der Zugfestigkeit beiträgt. Ab einer bestimmten Schichtdicke aber besitzt die Schicht selbst vermehrt Fehler bzw. es bilden sich bedingt durch die in

der Schichtdicke zunehmenden thermischen Spannungen aufgrund des Unterschieds in der thermischen Ausdehnung zwischen Faser und Schichtmaterial verstärkt Risse. Das trägt zur Rissinitiierung bei.

Betrachtet man die in der Abbildung 35 dargestellten Ergebnisse der Zugfestigkeitsmessungen an Quartzel®-Fasern, so kann man erneut diesen Effekt erkennen. Die Festigkeit

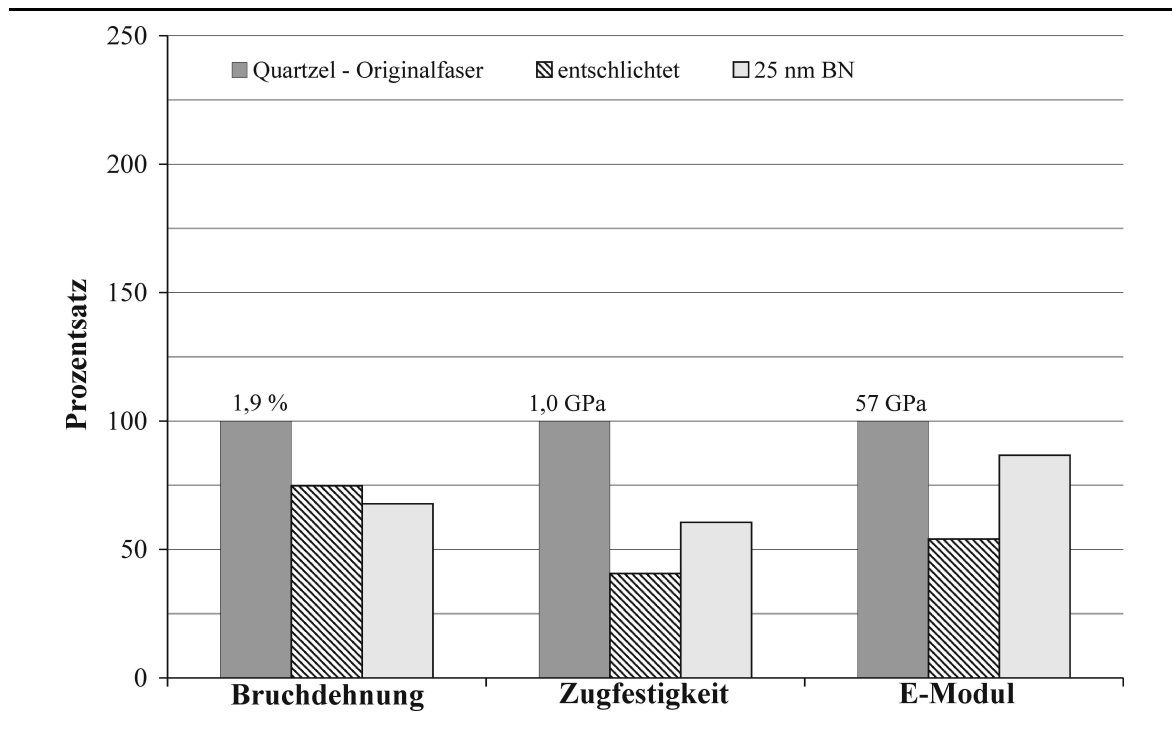


Abbildung 35: Mechanische Eigenschaften der entschlichteten und mit Bornitrid beschichteten Quartzel®-Fasern im Vergleich zur unbeschichteten Originalfaser (Die Werte der Ausgangsfasern entsprechen jeweils 100 %.)

der Fasern nimmt nach dem Entfernen der Schlichte, die ja ebenfalls die Faseroberfläche versiegelt, deutlich ab und verbessert sich nach einer Beschichtung mit Bornitrid wieder. Dass jetzt nicht mehr der Ausgangswert erreicht wird, liegt einerseits sicher an der nicht ganz fehlerfreien und ungleichmäßigen Beschichtung, aber auch möglicherweise an einer deutlichen Faserschädigung bedingt durch die thermische Belastung während der Entschlichtung und des CVD-Prozesses. Zwar konnte röntgenographisch noch keine Kristallisation der Faser festgestellt werden (Abb. 36), aber dennoch deutet die weiter abnehmende Dehnung, da im Fall der Quartzel®-Fasern keine strukturbedingte Schrumpfung auftritt, auf dieses Phänomen hin. Doch trotz der verringerten Festigkeiten liegen diese der Quartzel®-Fasern immer noch über denen der für die belCoTex®-Fasern gemessenen Werte.

Bezüglich der optischen Eigenschaften der Bornitridbeschichtung konnte festgestellt

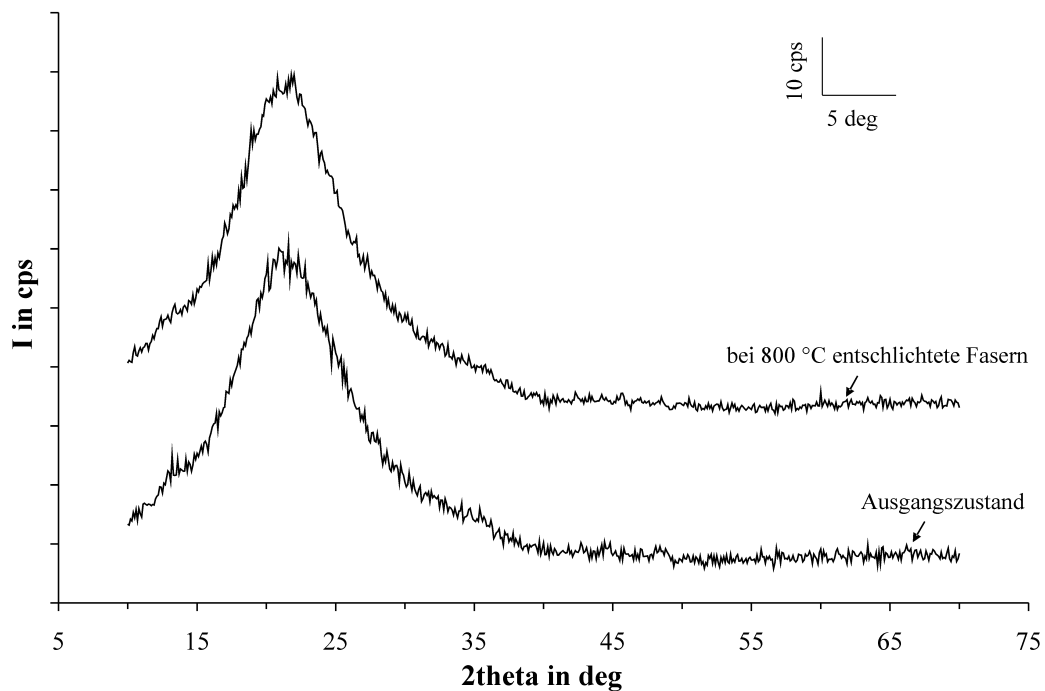


Abbildung 36: Ergebnis der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der Quartzel®-Fasern

werden, dass sie einen kaum messbaren Einfluss auf die Brechzahl des Systems Faser/Beschichtung besitzen. Bei der Bestimmung der Brechzahl der beschichteten Fasern mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers veränderte sich diese nicht. Dennoch konnte die aufgebraachte Schicht durch eine geeignete Wahl der Messflüssigkeit scheinbar „ausgeblendet“ werden. Auf diese sehr subjektive Art wurde für die *BN*-Schicht auf den belCoTex®-Fasern ein Brechungsindex von $n_D = 1,62$ ermittelt.

9.2.2 Oxidische Schichten

Zu Vergleichszwecken kamen neben den mit Bornitrid beschichteten belCoTex®-Fasern auch solche zum Einsatz, die mit SnO_2 oder TiO_2 beschichtet waren. Wie bereits im Abschnitt 9.1 erwähnt, sollten diese Schichten vor allem Wechselwirkungen zwischen Fasern und Matrix verhindern und durch einen Strukturwechsel an der Faser/Matrix-Grenzfläche „Sollbruchstellen“ erzeugen.

Die oxidischen Beschichtungen waren ebenso gleichmäßig und gut haftend wie die Bornitridbeschichtung der belCoTex®-Fasern (Abb. 37). Während aber die Oberflächen der eingesetzten mit Titandioxid beschichteten Fasern wieder sehr fein strukturiert waren, zeigte die Zinndioxidbeschichtung eine leicht gröbere Struktur. Die Schicht-

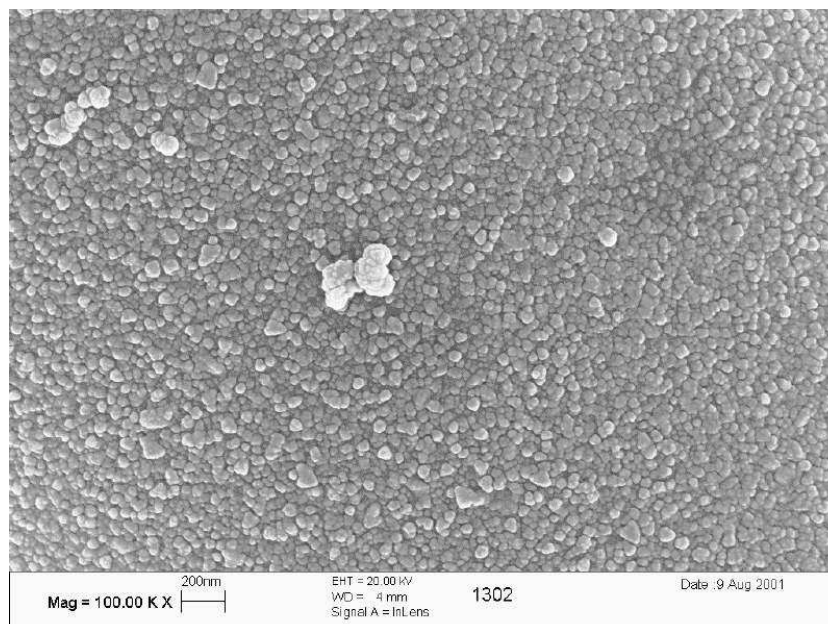
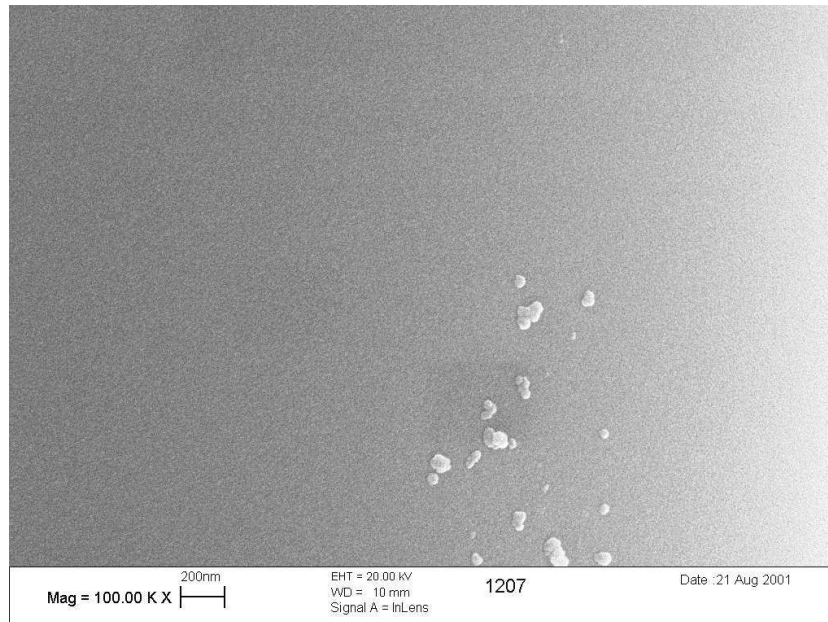


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der mit ca. 50 nm TiO_2 - oben - bzw. ca. 75 nm SnO_2 - unten - beschichteten belCoTex®-Fasern

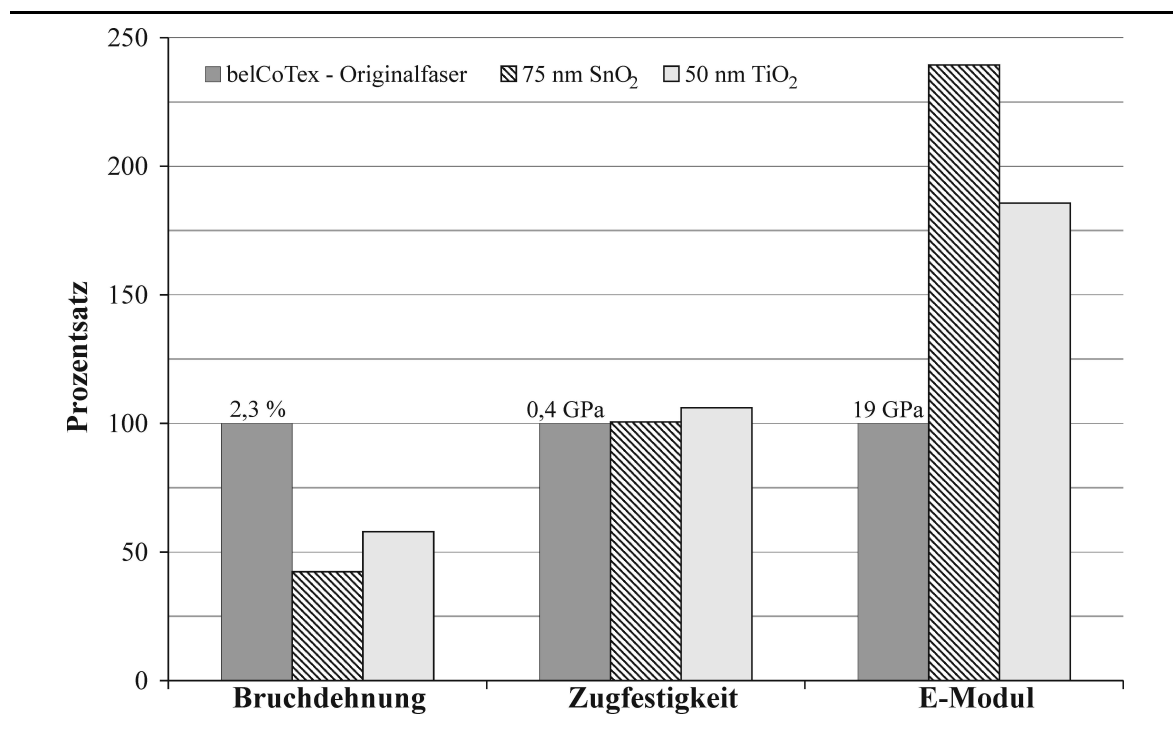
dicken wurden erneut am Rasterelektronenmikroskop abgeschätzt. Dabei wurde für die SnO_2 -Schicht eine Schichtdicke von ca. 75 nm und für die TiO_2 -Schicht von ca. 50 nm ermittelt.

Bezüglich der mechanischen Eigenschaften dieser Fasern konnte festgestellt werden, dass sich auch im Fall der oxidisch beschichteten Fasern der E-Modul nach der Beschichtung erhöht. Parallel dazu tritt eine Verringerung der Bruchdehnung auf, wiederum ausgelöst durch die Strukturveränderung aufgrund der thermischen Belastung während der Beschichtung, welche zu einer Versprödung der Fasern führt. Jedoch konnte nicht wie im Fall der mit hexagonalem Bornitrid beschichteten Fasern gleichzeitig eine Erhöhung der Zugfestigkeit erreicht werden. Diese blieb im Vergleich zu den Ausgangsfasern konstant. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit berichten RAAB et al. [Raa06] ebenfalls über mittels CVD mit SnO_2 beschichtete Glasfasern, an denen nach der Beschichtung die Einzelfaserzugfestigkeit bestimmt wurde. Sie fanden allerdings heraus, dass sich die Festigkeit der verwendeten S-Glasfasern nach der Beschichtung drastisch verringerte. Die Ursache sahen sie aber nicht in der thermischen Belastung während des CVD-Prozesses, da die Fasern bereits bei der Entschlichtung den gleichen thermischen Belastungen ausgesetzt waren und keine verminderte Festigkeit aufwiesen. Sie vermuteten, dass eine Diffusion des SnO_2 in die Fasern und die relativ rauhe Struktur der kristallinen SnO_2 -Beschichtung zu oberflächlichen lokalen Spannungsregionen führte und die mechanische Festigkeit der Fasern herabsetzte. Auch im Fall der belCoTex®-Fasern könnte dieser Effekt aufgetreten sein und einen zusätzlichen Grund für die fehlende Verbesserung der mechanischen Festigkeit der Fasern nach der SnO_2 -Beschichtung liefern. Die Abbildung 38 fasst die Messergebnisse der mit Oxiden beschichteten Fasern zusammen.

Eine Übersicht der mechanischen Eigenschaften aller zur Kompositherstellung verwendeten Fasern gibt die Tabelle 9.

Tabelle 9: Mechanische Eigenschaften der zur Verbundkörperherstellung verwendeten Glasfasern

	Bruchdehnung in %	Zugfestigkeit in MPa	E-Modul in GPa
belCoTex [®] -Faser - Originalzustand	2,3	426	19
belCoTex [®] -Faser - BN beschichtet	1,3	514	44
belCoTex [®] -Faser - TiO ₂ beschichtet	1,3	452	35
belCoTex [®] -Faser - SnO ₂ beschichtet	1,0	429	45
Quartzel [®] -Faser - entschlichtet	1,4	420	31
Quartzel [®] -Faser - BN beschichtet	1,3	628	50

Abbildung 38: Mechanische Kennwerte SnO₂- und TiO₂-beschichteter Fasern im Vergleich zur Originalfaser (Die Werte der Ausgangsfasern entsprechen jeweils 100 %.)

10 Charakterisierung der Verbundkörper

Nachdem die zur Verfügung stehenden Fasern eingehend untersucht und charakterisiert waren, konnte die Kompositherstellung, wie unter 9.1 beschrieben, realisiert werden. Die hergestellten Verbunde wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften und natürlich in Bezug auf ihre optische Transluzenz untersucht, damit verbunden waren Strukturuntersuchungen und die Bestimmung des Fasergehaltes. Zum Vergleich der erzielten Ergebnisse wurden zusätzlich Proben aus unverstärktem Duran®-Glas angefertigt und parallel zu den Kompositen untersucht.

Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden die Probekörper zu Biegebruchstäben geschnitten. Die mechanische Belastung wurde dann bei Raumtemperatur durch eine 3-Punkt-Biegung an einer Universalprüfmaschine der Fa. INSTRON Int. Ltd. (USA) aufgebracht. Die zur Auswertung der Ergebnisse herangezogenen Kennwerte wurden nach [Blu94] ermittelt. Sämtliche Strukturuntersuchungen wiederum wurden mithilfe der zur Verfügung stehenden Rasterelektronenmikroskope (DSM 960 und LEO Gemini 1530 der Carl Zeiss AG) durchgeführt. Aus ausgewählten Querschnittsaufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen und Probenabschnitte der Verbundproben wurden dann über eine Punktanalyse mit Unterstützung des Rechnerprogramms *ImageC* der Fa. IMTRONIC GmbH die Fasergehalte ermittelt.

Die Transluzenz aller Komposite wurde optisch überprüft und lichtmikroskopisch festgehalten. Zu diesem Zweck wurden die Probenstücke oberflächlich poliert. An ausgewählten Proben wurden spektroskopische Untersuchungen an einem UV/VIS/NIR-Spectrometer Lambda19 der Fa. Perkin Elmer, Deutschland durchgeführt.

10.1 System belCoTex®-Faser/Duran®-Glas

10.1.1 unbeschichtete Fasern

Zunächst wurden Komposite bestehend aus unbeschichteten belCoTex®-Fasern und Duran®-Glas hergestellt. Die ersten Proben hierzu wurden im Gasdrucksinterofen verdichtet. Als im Verlauf der Projektbearbeitung der Einsatz einer unter Normalatmosphäre arbeitenden Heißpresse erforderlich wurde, wurden auch Komposite aus unbeschichteten Fasern noch einmal mit dieser Apparatur gefertigt. Da die Ergebnisse prinzipiell identisch waren, wird im Nachfolgenden, soweit nicht anders erwähnt, nicht zwischen beiden Herstellungsvarianten unterschieden.

Die Verbunde erschienen transparent, nahezu porenfrei und die eingesetzten Fasern waren in der Matrix gleichmäßig verteilt und blieben erhalten. Trotz des großen Unterschieds in der thermischen Ausdehnung zwischen Fasern und Matrixglas von $\Delta\alpha =$

$2,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und den daraus erwarteten radialen mikroskopischen Druckspannungen an der Faser/Matrix-Grenzfläche traten kaum Risse in den Verbunden auf. Eventuell verhinderte die leichte Schrumpfung der Fasern, welche bei höheren Temperaturen aufgrund ihre porösen Struktur eintritt, Druckspannungen, die zur Zerstörung des Verbundes geführt hätten. Die Abbildung 39 zeigt einen solchen Verbund sowie raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen einer typischen Querschnittsfläche. Die in den

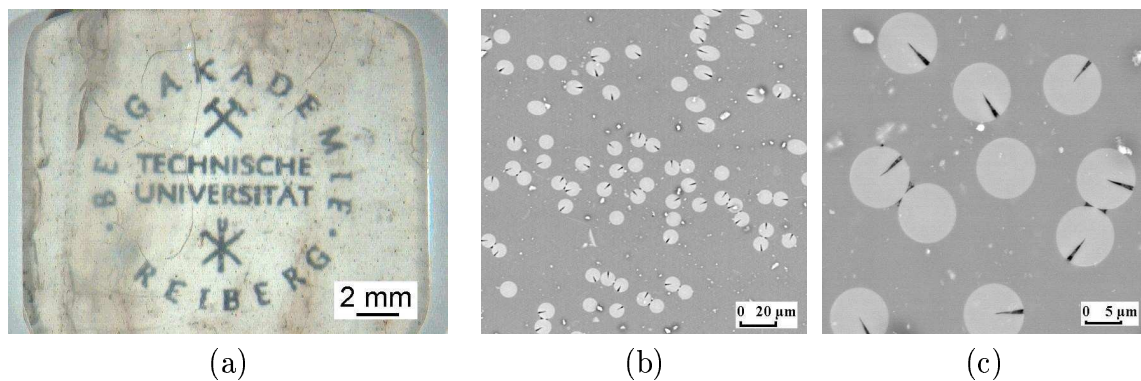


Abbildung 39: Beispiel eines mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Glases - Probendicke: 2 mm, Faseranteil 16 Vol% - (a) sowie raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen des Probenquerschnitts (b) und (c)

Faserquerschnitten zu sehenden Einschnitte entsprechen produktspezifischen Längsrisen in den belCoTex®-Fasern, welche bei ca. einem Drittel der Fasern auftraten.

Der Faservolumengehalt der Proben lag mit $15,7 \pm 1,4 \text{ Vol\%}$ im Vergleich zu den für faserverstärkte Gläser üblichen 40 Vol% recht niedrig. Da diese ersten Verbunde aber eine sehr gute Transluzenz aufwiesen, wurde der geringe Volumenanteil an Verstärkungsfasern zunächst akzeptiert und die Optimierung hinsichtlich des Fasergehaltes auf den weiteren Bearbeitungszeitraum des Projekts verschoben. Mikrorisse, die die optische Transluzenz des Verbundes stören könnten, konnten bei der Probenherstellung weitestgehend vermieden werden und so zeigte die spektroskopische Bestimmung der Transmission, dass die Glasproben bei einem Unterschied im Brechungsindex zwischen Fasern und Matrix von $\Delta n = 0,009$ noch bis zu 72 % der Transmission eines unverstärkten Matrixglases besitzen (Abb. 40).

Gleichzeitig konnte bei gleichbleibender Biegebruchfestigkeit nahezu eine Verdopplung des E-Moduls im Vergleich zum unverstärkten Glas ermittelt werden. Während für beide Verdichtungsmethoden identische Biegebruchfestigkeiten gemessen wurden, wichen die Werte für den Elastizitätsmodul und die Randfaserdehnung voneinander ab. Der Grund hierfür ist vermutlich der unterschiedliche Verdichtungsgrad der Proben, welcher

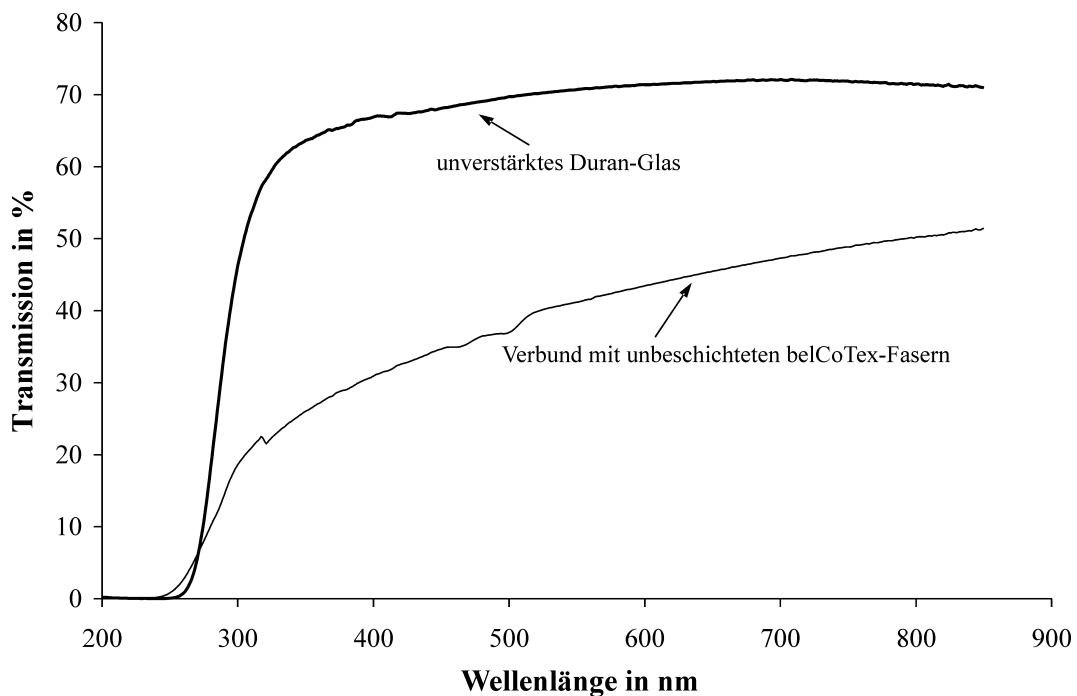


Abbildung 40: Transmission der mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde im Vergleich zum unverstärkten Duran®-Glas - Probendicke: 2 mm

sehr gut an den Bruchflächen (Abb. 41) zu erkennen ist. Es fällt auf, dass der in der mechanischen Heißpresse gefertigte Verbund einen etwas geringeren Verdichtungsgrad aufweist als der im Gasdrucksinterofen verdichtete Werkstoff. Der Grund hierfür könnte der „fehlende“ Unterdruck sein, welcher im Gasdrucksinterofen bis zum Erreichen der Maximaltemperatur anlag und sicher dazu beitrug, während des Erweichens des Glases im Verbund eingeschlossene Luft austreten zu lassen, bevor der Verbundkörper endgültig verdichtet wurde. In der Heißpresse hingegen wurden die Proben unter Umgebungsluftdruck aufgeheizt, bevor sie mechanisch verdichtet wurden. Zudem besitzt hier das Matrixglas bei der um 150 °C niedrigeren Temperatur eine höhere Viskosität als im Gasdrucksinterofen. Üblicherweise wird ein Glas bei einer Viskosität von 10^6 bis 10^9 dPa s verarbeitet [Sch88]. Das Duran®-Glas besitzt bei 825 °C eine Viskosität von $10^{7,6}$ dPa s [Sch01] und sollte demnach bei 850 °C problemlos verarbeitbar sein. Offensichtlich reichte hier der mechanisch aufgebrachte Druck von 50 bar aber nicht aus, um noch mit Luft gefllte Faserzwischenräume vollständig mit Glas zu fllen. Entsprechend verhält sich der Werkstoff bei mechanischer Belastung. Die im Verbund vorhandenen Freiräume bewirken eine teilweise schwache Bindung zwischen Fasern und Matrix und können so in gewissem Maße Risse umlenken, ihnen Energie entziehen und ein sofortiges Durchscheren des Werkstücks verhindern. Damit verbessert sich die

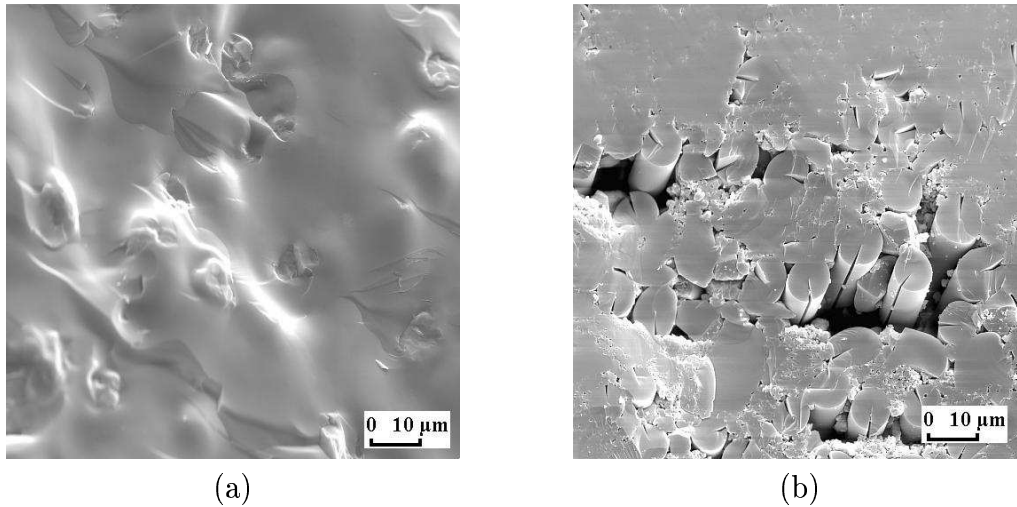


Abbildung 41: Bruchflächen der mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser - Verdichtung im Gasdrucksinterofen (a) sowie nach der Verdichtung in der Heißpresse (b)

Zähigkeit gegenüber einem im Gasdrucksinterofen verdichteten Verbund. Bei diesen Proben schrumpfte die Matrix fester auf die Fasern auf und umschloss sie vollständig, wodurch ein Riss sie ungehinderter durchschneiden konnte.

Die Ursachen für das an sich spröde Bruchverhalten sind mit Sicherheit die ungeschützte Faseroberfläche und der wesentlich größere thermische Ausdehnungskoeffizient des Matrixglases, den auch eine minimale Volumenkontraktion der Fasern unter dem Einfluss der Temperatur bei der Probenverdichtung und wenige schwache Abschnitte der Faser/Matrix-Grenze nicht vollständig zu kompensieren vermögen. Eine Zusammenfassung der gemessenen Werte geben die Tabelle 10 und die Abbildung 42.

Tabelle 10: Mechanische Eigenschaften des mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Glases im Vergleich zum unverstärkten Matrixglas, ermittelt durch 3-Punkt-Biegung

Verbundsystem / Herstellung	σ_b in <i>MPa</i>	E-Modul in <i>GPa</i>	Randfaser- dehnung
unverstärktes Duran®-Glas:	97 ± 10	52 ± 7	$0,27 \pm 0,03$
unbeschichtete belCoTex®-Fasern/Duran®-Glas:			
Verdichtung im Gasdrucksinterofen	84 ± 20	123 ± 35	$0,07 \pm 0,01$
Verdichtung in der Heißpresse	80 ± 8	75 ± 19	$0,19 \pm 0,05$

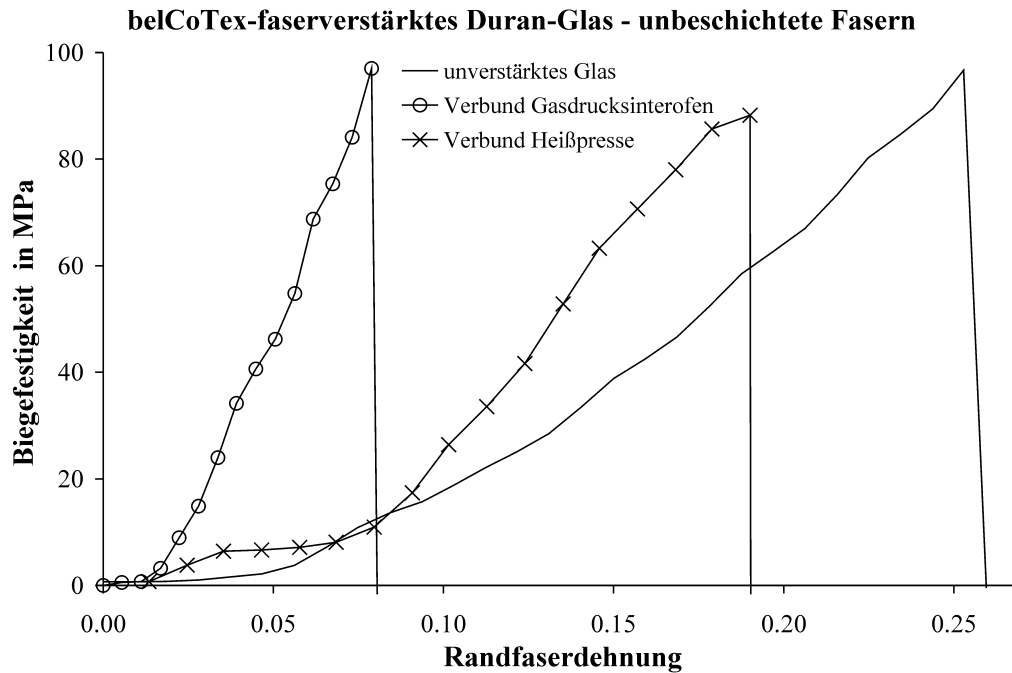


Abbildung 42: Typisches Verhalten bei einer 3-Punkt-Biegebeanspruchung der aus mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern und im Vergleich zum unverstärkten Duran®-Glas

Beachtenswert ist vor allem die Erhöhung des Elastizitätsmoduls der Verbunde gegenüber dem unverstärkten Matrixglas. Bedenkt man den sehr geringen E-Modul der Ausgangsfasern von 19 GPa , so erscheint diese Tatsache nahezu unmöglich. Normalerweise wird für einen Verbund, bei dem die Verstärkungsfaser einen geringeren E-Modul als die zu verstärkende Matrix besitzt, eine E-Modulerhöhung des Verbundes im Vergleich zur unverstärkten Matrix ausgeschlossen. Der E-Modul kann für einen anisotropen Werkstoff nach der linearen Mischungsregel (Gl. 9) berechnet werden, wenn die mechanische Spannung parallel zur Grenzfläche der Komposite anliegt, was im vorliegenden Fall gegeben ist.

$$E_c = E_f \cdot v_f + E_m \cdot v_m \quad (9)$$

Setzt man die hier für die reinen Duran®-Glasproben gemessenen 52 GPa für den E-Modul, einen Faseranteil von 16 Vol\% und den E-Modul der belCoTex®-Fasern von 19 GPa in die Gleichung 9 ein, so ergibt sich für den E-Modul des Faserverbundes ein Wert von 47 GPa . In diesem Fall jedoch konnte ein E-Modul von $123 \pm 35 \text{ GPa}$ für die Verbunde aus unbeschichteten belCoTex®-Fasern und Duran®-Glas, welche im Gasdrucksinterofen verdichtet wurden, gemessen werden, was zunächst auf eine Verletzung

der linearen Mischungsregel hindeutet. Der Grund für dieses Phänomen könnte eine Veränderung der Faserstruktur während der Verbundwerkstoffherstellung sein. Die SiO_2 -Glasfasern der Firma belChem fiber materials GmbH besitzen aufgrund ihres Herstellungsprozesses eine durch Auslaugung erzeugte poröse Struktur, welche auch für den an sich kleinen E-Modul der Ausgangsfaser verantwortlich ist (siehe Abschnitt 5.3.3). Während der Verbundwerkstoffherstellung könnte nun die ungeschützte Glasfaser aus der Matrix wieder Netzwerkwandlernerionen entnehmen, die zu einem homogenen Netzwerk der Fasern und einem höheren, für Glasfasern üblicheren, E-Modul führen. Unter dieser Voraussetzung wäre dann auch eine Erhöhung des E-Moduls des Verbundes gegenüber dem der unverstärkten Matrix möglich.

10.1.2 TiO_2 - und SnO_2 -beschichtete Fasern

Nachdem die mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde eine gute Transluzenz und ausreichende Festigkeiten aufwiesen, sollte jetzt der Einsatz beschichteter Fasern das Wirken mechanischer Verstärkungsmechanismen bei möglichst gleichbleibender Transluzenz ermöglichen. Dabei sollten die Faserbeschichtungen nicht nur unerwünschte Wechselwirkungen und Diffusionsprozesse zwischen Fasern und Matrix verhindern, sondern auch durch mögliche Verstärkungsmechanismen die Bruchzähigkeit der Verbunde verbessern. Obwohl der Einsatz mit Bornitrid beschichteter Fasern am erfolgversprechendsten erschien, wurde parallel der Einsatz anderer zur Faserbeschichtung geeigneter oxidischer Materialien untersucht. Die Grundidee besteht in diesem Fall im Einbringen von „Sollbruchstellen“ durch Strukturwechsel aufgrund einer Faserbeschichtung an der Faser/Matrix-Grenzfläche, welche dann Verstärkungsmechanismen wirken lassen. Die Herstellung dieser Verbunde erfolgte ausschließlich im Gasdrucksinterofen. Die Fasergehalte lagen wiederum bei ca. 16 Vol%. Die Abbildung 43 zeigt sowohl makroskopische Beispiele als auch die entsprechenden Bruchflächen solcher Verbunde.

Der erste Eindruck vermittelt, dass auch diese Verbunde lichtdurchlässig sind, wobei die Proben, welche mit SnO_2 -beschichteten Fasern produziert wurden, nicht „glasklar“ sondern weiß erscheinen. Der Grund für diese Weißfärbung konnte zunächst nicht eindeutig erklärt werden. Es wurde vermutet, dass eventuell eine partielle Reduktion des SnO_2 zu Zinn auftrat, welche bei erhöhten Temperaturen und unter dem Einfluss von Kohlenstoff nicht grundsätzlich auszuschließen ist. Solch eine Reaktion wird in der Literatur [Fal92] für das SnO_2 erwähnt. Aber auch mögliche Verunreinigungen und die größere Stärke der Zinndioxidschicht (75 nm) im Vergleich zur Titandioxidschicht (50 nm), welche dennoch noch deutlich unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt,

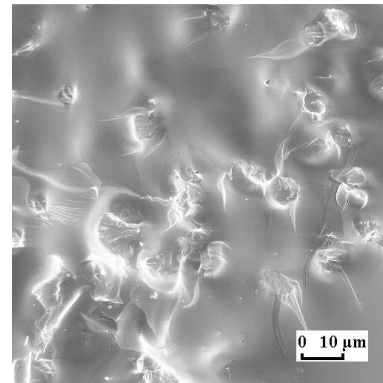
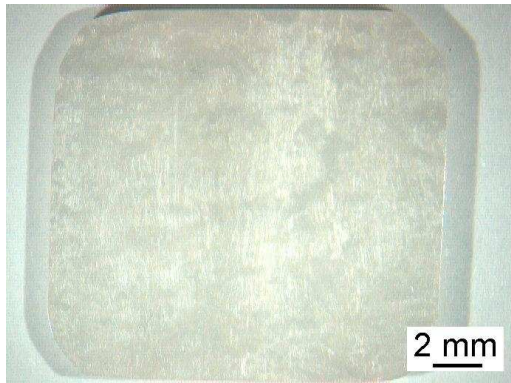
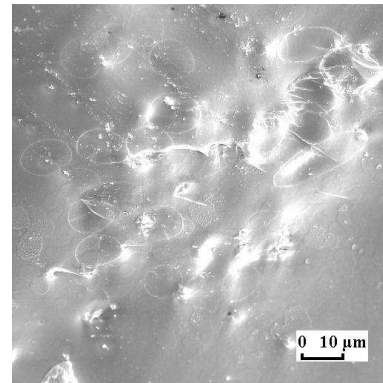
Fasern TiO_2 beschichtetFasern TiO_2 beschichtetFasern SnO_2 beschichtetFasern SnO_2 beschichtet

Abbildung 43: Beispiele von mit Oxiden beschichteten belCoTex®-Fasern verstärkter Duran®-Gläser - Probendicke: 2 mm - sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der entsprechenden Bruchflächen

wurden als Ursache für die Verhinderung der vollständigen Transparenz der Verbunde in Betracht gezogen.

Die Ergebnisse der 3-Punkt-Biegebeanspruchung zeigten, dass durch die oxidischen Faserbeschichtungen keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum unverstärkten Matrixglas erreicht wurde, obwohl die Faserbeschichtungen ein vollständiges Verschmelzen von Fasern und Matrix verhinderten. Für diese Verbunde typische Spannungs-Dehnungs-Kurven sind in der Abbildung 44 dargestellt. Alle Proben zeigten ein sprödes Bruchverhalten und besaßen eine geringere Biegebruchfestigkeit als das unverstärkte Glas. Man bekommt den Eindruck, dass die in der Matrix eingelagerten Fasern eher dem Rissfortschritt dienen als ihn zu verhindern. Ein sofortiges Durchschneiden der Fasern beim ersten Anreißen der Schicht wurde kaum verhindert und erhoffte Verstärkungsmechanismen wie Rissumlenkung und -verzweigung wirkten nur sehr eingeschränkt. Dass der Einsatz von mit Oxiden beschichteten Fasern zu keiner

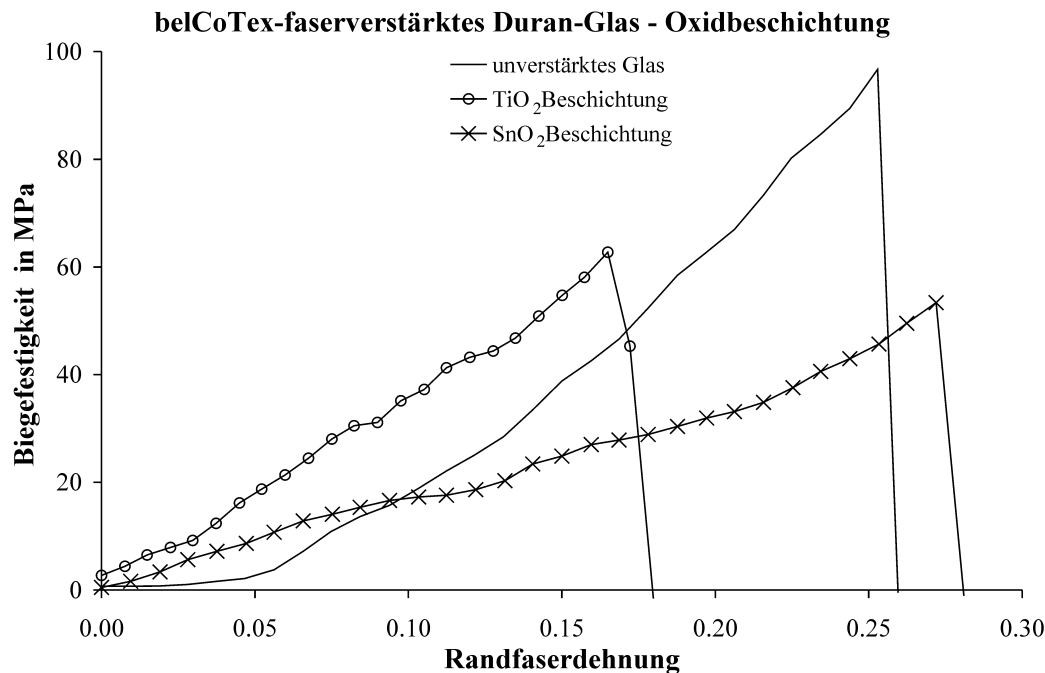


Abbildung 44: Typisches Verhalten bei einer 3-Punkt-Biegebeanspruchung der aus mit oxidbeschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde im Vergleich zum unverstärkten Duran®-Glas

Erhöhung des E-Moduls im Verbund führt, ist nicht verwunderlich. Schließlich schützt die Beschichtung die Fasern vor dem direkten Kontakt mit dem Matrixglas und wirkt als Diffusionsbarriere, so dass das Eindringen von Netzwerkwanderionen aus der Matrix in die Faserstruktur erschwert wird. Damit kann sich der E-Modul der Fasern auf diesem Weg, wie es im Fall der unbeschichteten Fasern möglich war, nicht erhöhen. Aus diesem Grund sollte man erwarten, dass der für diese Verbundwerkstoffe berechnete E-Modul von 49 GPa (TiO_2 -Beschichtung) bzw. 51 GPa (SnO_2 -Beschichtung) nicht überschritten wird. Als Grundlage für die Berechnung dienten die Gleichung 9 sowie die gemessenen Werte für den Faservolumengehalt (16 Vol\%), den E-Modul der beschichteten Fasern (35 bzw. 45 GPa , siehe Tab. 9 im Abschnitt 9.2.2) und des unverstärkten Duran®-Glases (52 GPa).

Das Bruchbild der mit TiO_2 -beschichteten Fasern hergestellten Komposite zeigt Bruchfahnen, welche eine Beeinflussung des Risses durch die Fasern erkennen lassen und die Randfaserdehnung des Verbundes im Vergleich zum unverstärkten Matrixglas verringern. Auch wird der für diese Verbunde berechnete Wert für den E-Modul leicht überschritten. Eventuell kann eine Diffusion des TiO_2 in die Fasern der Grund dafür sein. In [Sch88] wird auf Seite 173 über den Einbau von TiO_2 in Kieselglas berichtet und

bemerkt, dass „Zusätze von TiO_2 zum Kieselglas den Ausdehnungskoeffizienten weiter senken und sogar negativ werden lassen“. Dieses Phänomen wird u. a. damit erklärt, dass der Einbau als $[TiO_4]$ -Tetraeder erfolgt, wobei sich der Ionenanteil im Kieselglas weiter erhöht und die Struktur verfestigt. Solch eine Verfestigung und eventuell sogar eine Schrumpfung der Fasern, die den sehr großen Unterschied in der thermischen Ausdehnung mildert, könnte nun in gewissem Rahmen auch hier eingetreten sein und eine leichte Erhöhung des E-Moduls der Fasern während der Kompositverdichtung bewirkt haben, was den im Vergleich zum berechneten Wert etwas höheren E-Modul im Komposit zur Folge haben könnte.

Etwas anders sieht es mit dem Bruchverhalten der mit SnO_2 -beschichteten Fasern gefertigten Verbunde aus. Aus der Bruchfläche des Verbundes (Abb. 43) erkennt man deutlich, dass die Faserbeschichtung nahezu unverändert im Verbundwerkstoff vorliegt. Das deutet zwar auf eine gute thermische Beständigkeit und ausbleibende Diffusionserscheinungen der SnO_2 -Schicht während der Probenverdichtung hin, zeigt aber auch, dass die Schicht unwirksam ist, wenn es um eine Verstärkung der Matrix geht. Der E-Modul dieser Komposite liegt sogar deutlich unter dem für die Verbunde berechneten Wert. Durch den großen Unterschied im thermischen Ausdehnungsverhalten wurden die Fasern vermutlich derart eingeklemmt, dass sehr große Druckspannungen an der Faser/Matrix-Grenzfläche auftraten und den Verbund entsprechend schädigten. Ob eventuell im Verbund Mikrorisse vorhanden sind, die diese Annahme bestätigen könnten, wurde aufgrund der ungenügenden Ergebnisse nicht weiter verfolgt. Die nachfolgenden Arbeiten konzentrierten sich auf Verbunde, welche mit BN -beschichteten Fasern hergestellt wurden.

Die Tabelle 11 gibt einen Überblick über die ermittelten mechanischen Kennwerte der in diesem Abschnitt betrachteten Proben.

Tabelle 11: Mechanische Eigenschaften der mit oxidbeschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser im Vergleich zum unverstärkten Matrixglas, ermittelt durch 3-Punkt-Biegung

Verbundsystem / Herstellung	σ_b in MPa	E-Modul in GPa	Randfaser- dehnung
unverstärktes Duran®-Glas:	97 ± 10	52 ± 7	$0,27 \pm 0,03$
TiO_2 -beschichtete belCoTex®-Fasern/Duran®-Glas	56 ± 4	58 ± 22	$0,11 \pm 0,045$
SnO_2 -beschichtete belCoTex®-Fasern/Duran®-Glas	51 ± 3	17 ± 3	$0,25 \pm 0,02$

10.1.3 BN-beschichtete Fasern

Die ersten Verbunde dieser Art wurden im Gasdrucksinterofen analog den Proben des vorangegangenen Abschnitts verdichtet und enthielten wieder ca. 16 Vol% Fasern. Jedoch erschien die Probenverdichtung noch nicht optimal. Im Gegensatz zu den aus mit unbeschichteten oder mit Oxiden beschichteten Fasern hergestellten Verbunden gab es in diesen Kompositen zahlreiche nicht mit Glas ausgefüllte Faserzwischenräume. Der Grund dafür ist sicherlich die aufgrund der Schichtstruktur erwartungsgemäß schlechtere Benetzung der Bornitridschicht durch das geschmolzene Duran®-Glas im Vergleich zur unbeschichteten oder mit Oxiden beschichteten Faseroberfläche. Im Gegensatz zu den mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Kompositen besaßen diese im Gasdrucksinterofen gefertigten Verbunde auch eine deutlich geringere Transluzenz. Sie erschienen hellgrau. Die Abbildung 45 zeigt ein Beispiel sowie typische Querschnittsflächen eines solchen Komposits. Nachdem auch für diese Proben Verunreinigungen

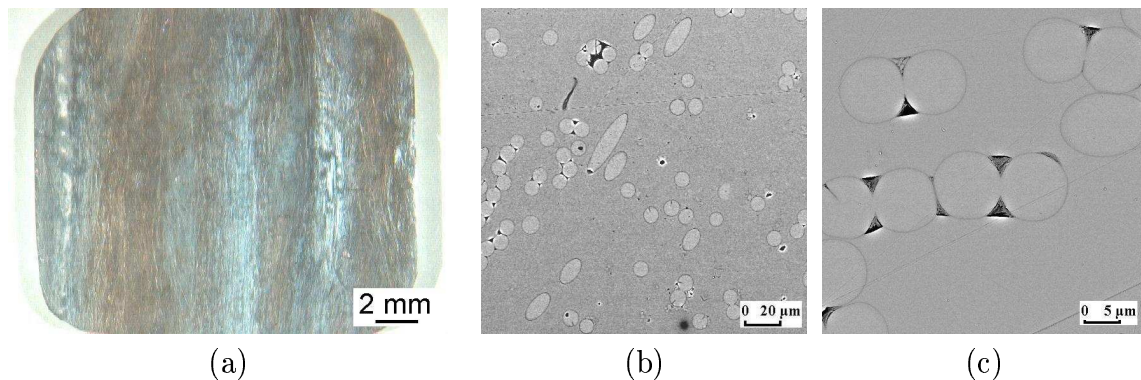


Abbildung 45: Beispiel eines mit *BN*-beschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Glasses - Verdichtung im Gasdrucksinterofen, Probendicke: 2 mm - (a) sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Probenquerschnitts (b) und (c)

während der Probenherstellung ausgeschlossen wurden und alle nachfolgenden Proben die selbe Auffälligkeit zeigten, musste nach einem anderen Grund für die Vergrauung gesucht werden. Allerdings konnte weder durch den Einsatz der Röntgendiffraktometrie noch durch eine Infrarotspektralanalyse eine Ursache für die Färbung gefunden werden. Da die Verbunde mit TiO_2 beschichteten Fasern dem Material mit dem höchsten Brechungsindex ($n = 2,6158-2,9029$) vollständig transparent waren, wurde davon ausgegangen, dass alle hier verwendeten Beschichtungen, optisch transluzent sind. Somit konnte die Ursache für die Färbung der Komposite nur an einer Reaktion an der Faser/Matrix-Grenzfläche der betroffenen Verbunde liegen. Es wurde angenommen, dass sich, wie bereits im Fall der mit SnO_2 -beschichteten Fasern hergestellten Verbun-

de vermutet, in der im Gasdrucksinterofen vorliegenden Atmosphäre unter dem Einfluss von Kohlenstoff, wie wir ihn in dem verwendeten Gasdrucksinterofen vorfinden (Graphitheizer, Graphitauskleidungen etc.) eine Reaktion an der Faser/Matrix-Grenzfläche stattfindet, welche zu elementarem Zinn oder Bor führen kann. Eine Probenverdichtung unter Luftsauerstoff und ohne Graphitwerkzeuge sollte diese Annahme bestätigen und zu transluzenten Kompositen führen. Aus diesem Grund wurde eine unter Normalatmosphäre arbeitende Heißpresse aufgebaut und in Betrieb genommen. Tatsächlich konnte so die "Vergrauung" der Proben verhindert werden. Die mit der Heißpresse hergestellten Verbunde waren jetzt tatsächlich transluzent. Durch eine Optimierung der Probenherstellung konnten sehr gut verdichtete und nahezu porenfreie Proben hergestellt werden. In der Abbildung 46 ist eine solche Probe mit ihren Querschnittsflächen zu sehen.

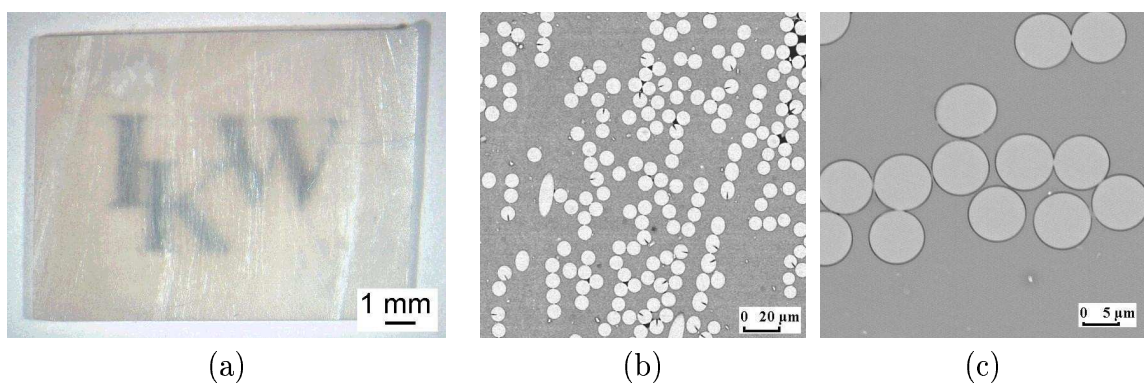


Abbildung 46: Beispiel eines mit *BN*-beschichteten *belCoTex®*-Fasern verstärkten *Duran®*-Glasses - Verdichtung in der Heißpresse, Probendicke: 1 mm, Faseranteil: 33 Vol% - (a) sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Probenquerschnitts (b) und (c)

An diesen Verbunden, die einen Faservolumenanteil von $33,1 \pm 4,2 \text{ Vol\%}$ aufwiesen, konnten jetzt bei einer Probendicke von 1 mm noch Transmissionen von bis zu 9 % des einfallenden Lichts gemessen werden (Abb. 47).

Die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels 3-Punkt-Biegung ergab für die im Gasdrucksinterofen verdichteten Verbunde erneut eine Erhöhung des E-Moduls im Vergleich zum unverstärkten Matrixglas. Dass diese Erhöhung nicht so drastisch ausfällt wie bei den Verbunden, welche mit unbeschichteten Fasern gefertigt wurden, erklärt sich erneut damit, dass die aufgebrachte *BN*-Schicht Diffusionsprozesse zwischen Fasern und Matrixglas generell behindert, wobei der für die Verbunde mit *BN*-beschichteten Fasern und 16 Vol% Fasergehalt berechnete E-Modul von 51 GPa leicht

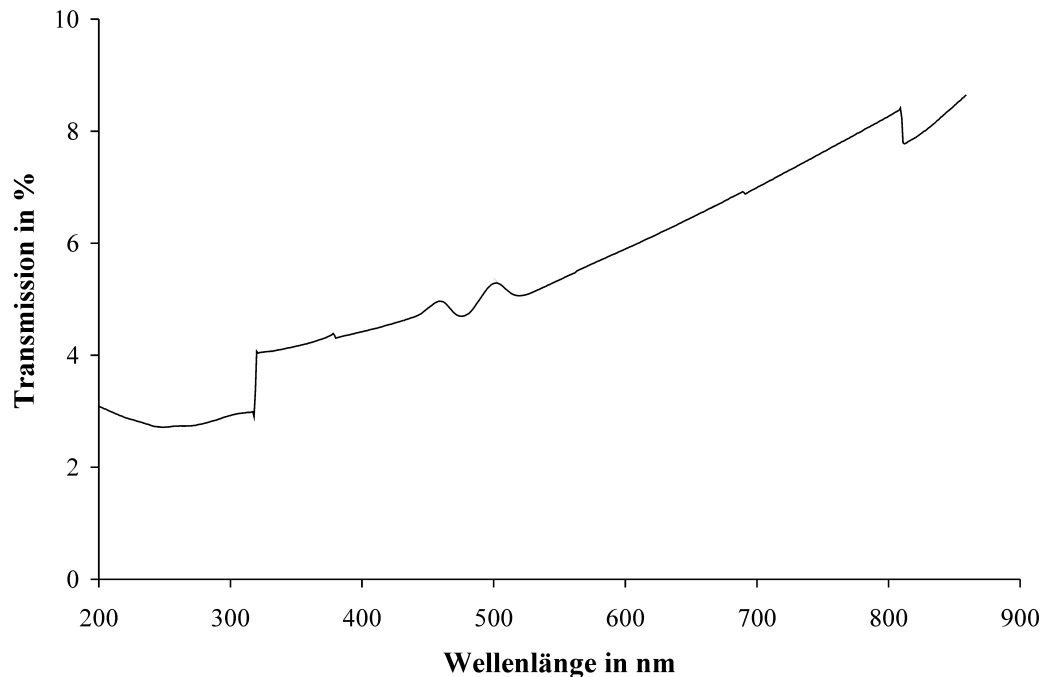


Abbildung 47: Transmission eines mit *BN*-beschichteten belCoTex®-Fasern in der Heißpresse hergestellten Verbundes - Probendicke: 1 mm

überschritten wurde (Tab. 12, Abb. 48). Ein Faservolumengehalt von 33 *Vol%*, wie er bei den in der Heißpresse gefertigten Verbunden gegeben war, verringert theoretisch den E-Modul weiter auf 49 *GPa*. Tatsächlich besaßend diese Verbunde auch eine um ca. 25 % verminderte Biegebruchfestigkeit und einen geringeren E-Modul als die im Gasdrucksinterofen mit ca. 16 *Vol%* Fasern hergestellten Komposite. Allerdings ist für diese Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften wohl eher die höhere Probenverdichtung in der Heißpresse als der höhere Faservolumengehalt der Proben verantwortlich. Während eine moderate Probenverdichtung das Wirken klassischer Verstärkungsmechanismen unterstützt, verhindert eine zu starke Probenverdichtung diese eher. Wirkungsvoll wäre in diesem Fall sicher eine größere Schichtdicke, bei der mehr Gleitebenen zur Verfügung stehen. Dennoch zeigten rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Bruchflächen (Abb. 49) das Wirken klassischer Verstärkungsmechanismen. Die Bornitridschicht verhinderte somit nicht nur unerwünschte Diffusionsprozesse zwischen Matrix und Fasern, sondern auch ein vollständiges Einklemmen der Fasern durch die Matrix. Vor allem die im Gasdrucksinterofen verdichteten Proben wiesen deutliche Anzeichen von Verstärkungsmechanismen wie Faser *pull-out* und *debonding* auf. Obwohl diese Verstärkungsmechanismen noch keine Zähigkeitssteigerung hervorriefen, wirkte

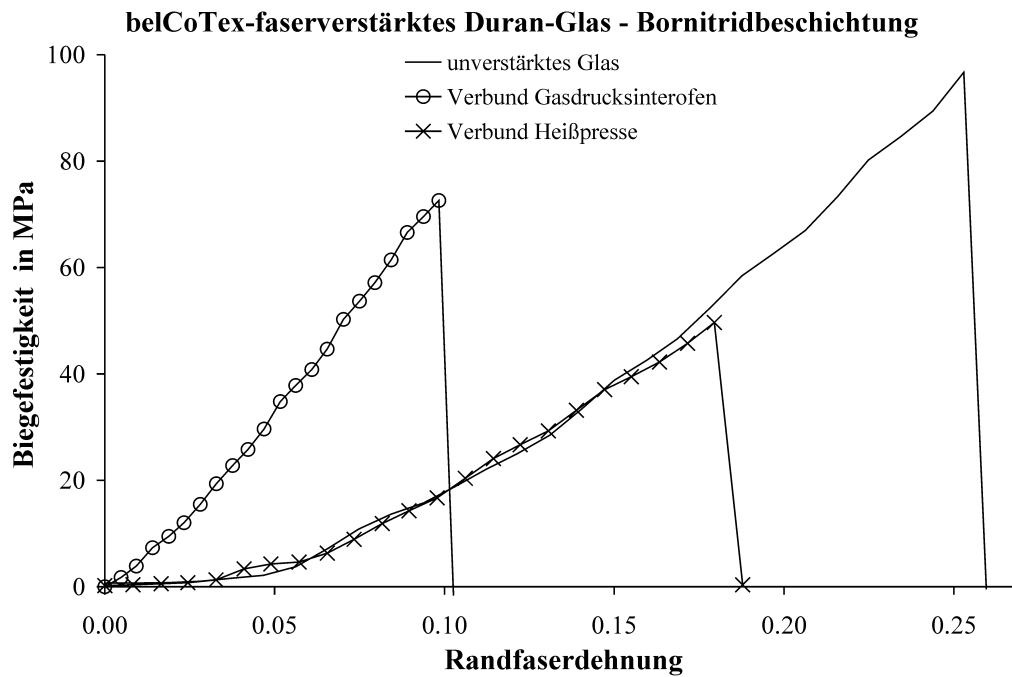
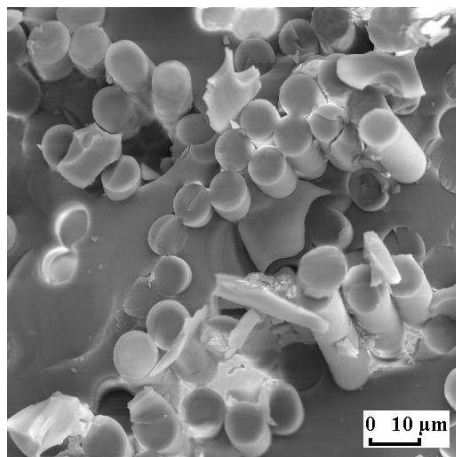
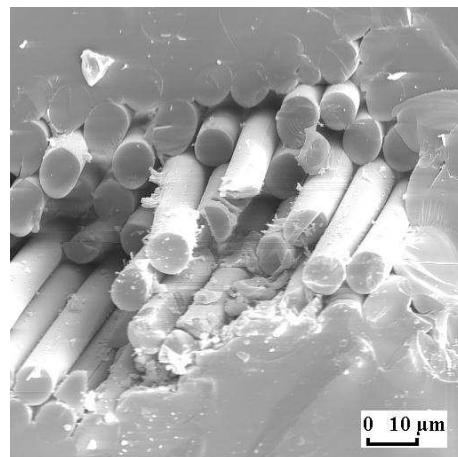


Abbildung 48: Typisches Verhalten bei einer 3-Punkt-Biegebeanspruchung der aus mit *BN* beschichteten belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde im Vergleich zum unverstärkten Duran®-Glas



(a)



(b)

Abbildung 49: Bruchflächen der mit *BN*-beschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser - Verdichtung im Gasdrucksinterofen (a) sowie nach der Verdichtung in der Heißpresse (b)

Tabelle 12: Mechanische Eigenschaften der mit *BN*-beschichteten belCoTex®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser im Vergleich zum unverstärkten Matrixglas, ermittelt durch 3-Punkt-Biegung

Verbundsystem / Herstellung	σ_b in <i>MPa</i>	E-Modul in <i>GPa</i>	Randfaser- dehnung
unverstärktes Duran®-Glas:	97 ± 10	52 ± 7	$0,27 \pm 0,03$
<i>BN</i> -beschichtete belCoTex®-Fasern/Duran®-Glas:			
Verdichtung im Gasdrucksinterofen	53 ± 15	66 ± 14	$0,08 \pm 0,01$
Verdichtung in der Heißpresse	39 ± 8	40 ± 3	$0,13 \pm 0,04$

die Bornitridschicht als Gleitebene und erfüllte damit die in sie gesetzten Erwartungen.

10.2 System Quartzel®-Faser/Duran®-Glas

Als Alternative zu den belCoTex®-Fasern wurden Quartzel®-Fasern, welche sich durch eine höhere mechanische Festigkeit, einen größeren E-Modul aber auch durch einen geringeren Brechungsindex auszeichneten, als Verstärkungsmaterial erprobt. Damit wurde in Kauf genommen, dass sich die Differenz im Brechungsindex zwischen Fasern und Matrix um 39 % auf $\Delta n = 0,0125$ erhöht. Die Verdichtung dieser Verbunde wurde in der Heißpresse analog der mit belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunde durchgeführt. Als Fasergehalt dieser Verbunde wurden $29,8 \pm 3,9 \text{ Vol\%}$ ermittelt. In der Abbildung 50 sind ein Beispiel eines solchen mit unbeschichteten Quartzel®-Fasern gefertigten Verbunds und seine Querschnittsflächen gegeben. Man erkennt, dass die Transluzenz dieser Komposite deutlich schlechter ist als die der mit unbeschichteten belCoTex®-Fasern gefertigten Verbunde. Ein nur 0,5 mm starker Verbund erscheint gerade noch transluzent. Ein Grund dafür ist sicherlich der größere Unterschied im Brechungsindex zwischen Fasern und Matrix. Aber es gibt noch eine weitere Ursache. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Querschnittsfläche zeigen neben einer noch vorhandenen Restporosität Kristallite, die sich in der Matrix gebildet haben und sogar zu einer erheblichen Degradation der Fasern und zur Rissentstehung innerhalb des Gefüges führten. Eine röntgenographische Untersuchung bestätigte die Bildung von Cristobalit (Abb. 51). Beides beeinträchtigt die optische Transluzenz der Proben stark, so dass diese eher milchigwei und erst bei einer sehr geringen Probendicke durchscheinend wirken. Etwas anders sieht es im Fall der mit *BN*-beschichteten Quartzel®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser aus (Abb. 52). Hier bildet sich zwar auch Cristobalit, doch

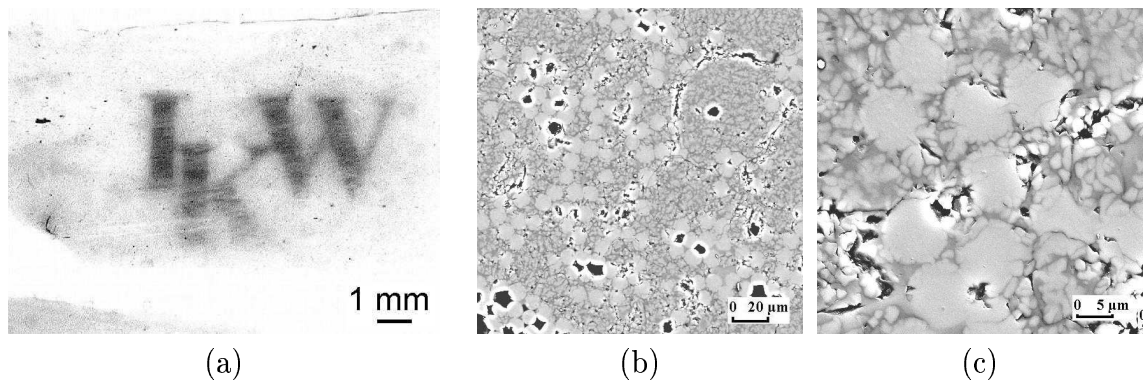


Abbildung 50: Beispiel eines mit unbeschichteten Quartzel®-Fasern verstärkten Duran®-Glasses - Verdichtung in der Heißpresse, Probendicke: 0,5 mm, Faseranteil: 30 Vol% - (a) sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Probenquerschnitts (b) und (c)

offensichtlich schützt hier die Bornitridschicht die Fasern vor der Zerstörung.

So bringt eine Verstärkung mit Quartzel®-Fasern zwar keine weitere Verbesserung der mechanischen Kennwerte im Vergleich zum unverstärkten Duran®-Glas jedoch ist der Einfluss der Bornitridbeschichtung auf das mechanische Verhalten der Verbunde deutlich zu erkennen. Die Abbildung 53 belegt, dass durch den Einsatz BN-beschichteter Fasern eine Verbesserung der Bruchzähigkeit gegenüber dem mit unbeschichteten Quartzel®-Fasern verstärkten Duran®-Glas eingetreten ist. Das Versagen dieser Verbunde erfolgte nicht mehr spontan, wie für einen Sprödbbruch typisch, sondern in mehreren Stufen. Solch ein Verhalten wird durch das Wirken von Verstärkungsmechanismen wie *debonding* und Faser *pull-out* verursacht und für faserverstärkte Materialien angestrebt. Nichtsdestotrotz konnten aber nicht einmal annähernd die Festigkeitswerte erreicht werden, die für unverstärktes Duran®-Glas üblich sind, was jedoch aufgrund der Werte für die Festigkeit und den E-Modul der Ausgangsfasern durchaus im Bereich des Möglichen gelegen hätte. Die Ursache dieser nicht ganz zufriedenstellenden Ergebnisse ist vermutlich wiederum in der Ausbildung der Cristobalitphase zu suchen, da durch die Entmischung Risse erzeugt wurden, die die Festigkeit generell stark verringerten. Zwar neigen Borosilicatgläser wie das hier verwendete Duran®-Glas zur Entmischung, jedoch wurden am Temperaturregime während der Verdichtung keine Veränderungen gegenüber den mit belCoTex®-Fasern hergestellten Verbunden vorgenommen. Auch wurde auf zusätzliche Inhaltsstoffe im Glasschlicker, wie einen SiO_2 -haltigen Binder, verzichtet. Aus diesem Grund ist die Ursache für die Glasentmischung und die damit verbundene Bildung des Cristobalit noch nicht eindeutig geklärt und

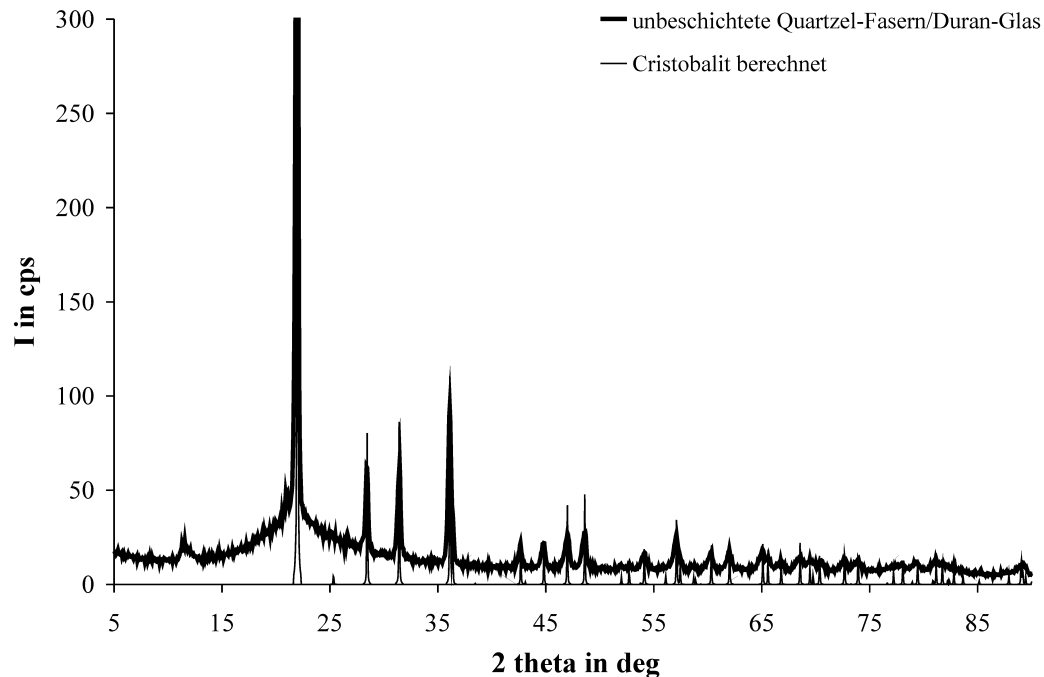


Abbildung 51: Ergebnis der röntgendiffraktometrischen Untersuchung eines mit unbeschichteten Quarzzel®-Fasern hergestellten Verbundes im Vergleich zu einer für Cristobalit berechneten Intensitätskurve

kann eigentlich nur an den in die Matrix eingebrachten Fasern liegen. Die Fasern bestehen aus amorphem SiO_2 , so dass sie zwar nicht als eigentliche Kristallisationskeime in Frage kommen, wohl aber heterogene Keime für eine Entmischung im Glas und die damit verbundene Ausbildung von SiO_2 -reichen Phasen an der Faseroberfläche auslösen könnten. Die daraus entwickelten Kristallite befänden sich ebenfalls zunächst an der Faseroberfläche und wanderten erst später in die Matrix. Dieses Verhalten wurde bereits im Fall von mit SiC -Fasern verstärkten Gläsern beobachtet. Im vorliegenden Fall scheint es, als ob die unbeschichteten Fasern auf jeden Fall von ihrer Oberfläche ausgehend zu kristallisieren beginnen und dabei selbst zerstört werden, während eine Beschichtung mit Bornitrid zumindest die Degradation der Fasern unterbinden kann. Dass die Entmischung des Duran®-Glases beim Einsatz der belCoTex®-Fasern nicht auftrat, könnte durch die unterschiedliche Struktur der Fasern erklärt werden. So regt die poröse Oberflächenstruktur der belCoTex®-Fasern das Duran®-Glas offensichtlich nicht so schnell zur Entmischung an.

Nichtsdestotrotz konnten durch den Einsatz BN -beschichteter Quarzzel®-Fasern sowohl eine deutliche Festigkeitssteigerung gegenüber einem mit unbeschichteten Quarzzel®-Fasern hergestellten Komposit verbunden mit einem für faserverstärkte Werk-

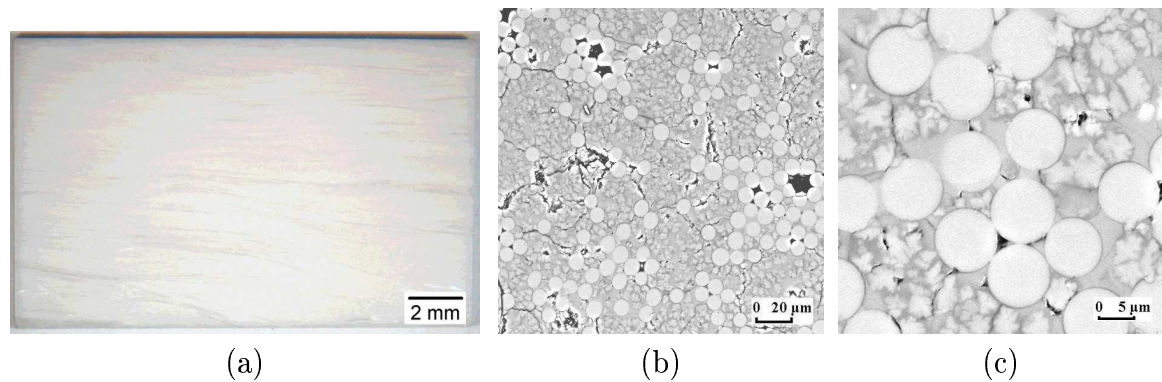


Abbildung 52: Beispiel eines mit *BN*-beschichteten Quartzel®-Fasern verstärkten Duran®-Glasses - Verdichtung in der Heißpresse, Probendicke: 1 mm, Faseranteil: 30 Vol% - (a) sowie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Probenquerschnitts (b) und (c)

stoffe typischem Bruchverhalten als auch das Wirken von Verstärkungsmechanismen beobachtet werden, wie die Aufnahmen der Bruchflächen in der Abbildung 54 zeigen. Durch eine zukünftige Veränderung der Bedingungen während des Heißpressens sollte es möglich sein, die Bildung einer kristallinen Phase in der Matrix zu unterbinden und die Festigkeit sowie die Transmission dieser Verbunde zu verbessern. Eine Zusammenfassung der für diese Proben ermittelten mechanischen Kennwerte gibt die Tabelle 13.

Tabelle 13: Mechanische Eigenschaften der mit Quartzel®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser im Vergleich zum unverstärkten Matrixglas, ermittelt durch 3-Punkt-Biegung

Verbundsystem / Herstellung	σ_b in MPa	E-Modul in GPa	Randfaser- dehnung
unverstärktes Duran®-Glas:	97 ± 10	52 ± 7	$0,27 \pm 0,03$
unbeschichtete Quartzel®-Fasern/Duran®-Glas	22 ± 4	24 ± 3	$0,09 \pm 0,007$
<i>BN</i> -beschichtete Quartzel®-Fasern/Duran®-Glas	41 ± 3	20 ± 2	$0,20 \pm 0,01$

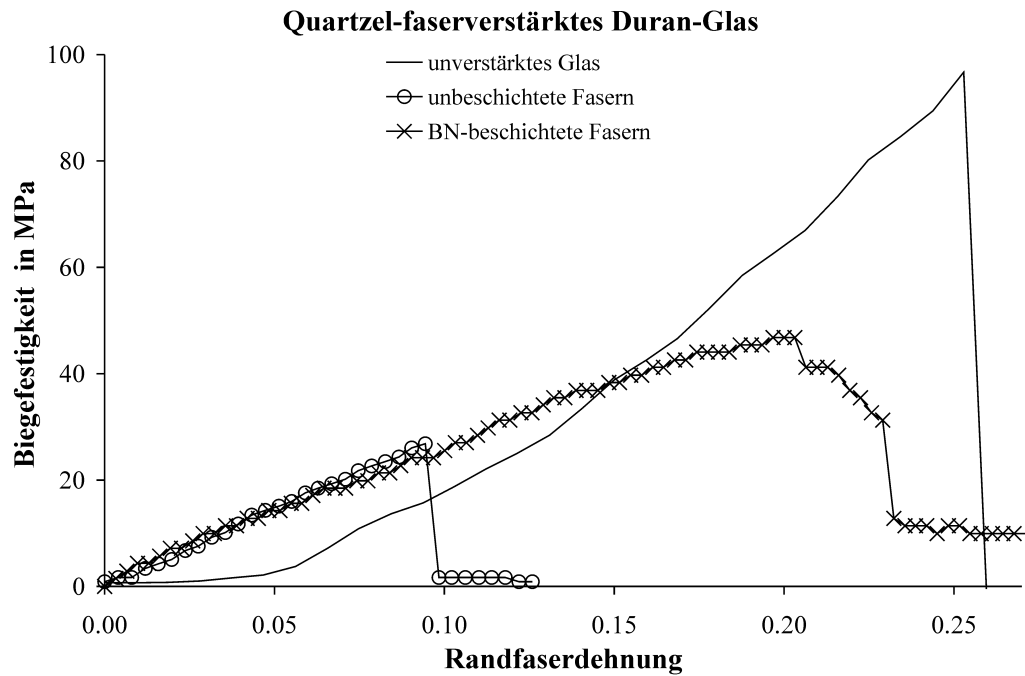


Abbildung 53: Typisches Verhalten bei einer 3-Punkt-Biegebeanspruchung der mit unbeschichteten und mit *BN*-beschichteten Quartzel®-Fasern hergestellten Verbunde im Vergleich zum unverstärkten Duran®-Glas

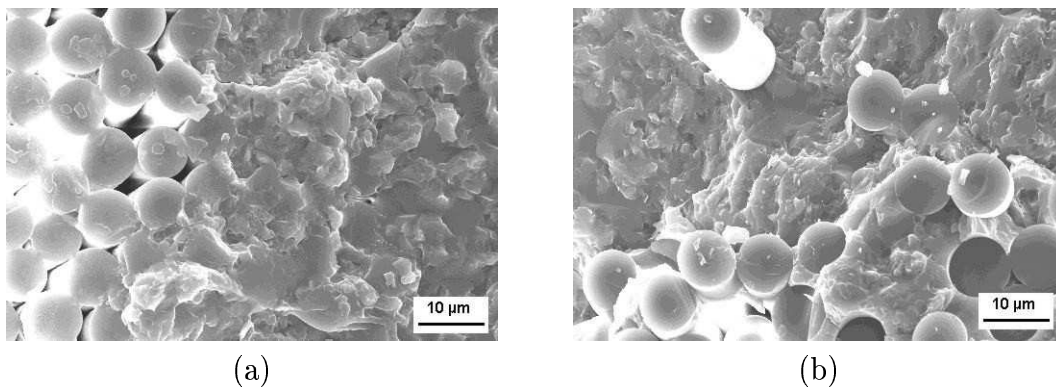


Abbildung 54: Bruchflächen der mit unbeschichteten (a) sowie mit *BN*-beschichteten (b) Quartzel®-Fasern verstärkten Duran®-Gläser

Teil IV

Schlussbetrachtungen

11 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit bestand in der Funktionalisierung eines etablierten Verbundwerkstoffsystems, um diesem neben den gewünschten Eigenschaften neue Eigenschaften und damit neue Funktionen und Einsatzmöglichkeiten zu erschließen. Als Basis wurden langfaserverstärkte Gläser gewählt, zu deren Funktionalisierung Grundlagenuntersuchungen in zwei verschiedenen Richtungen unternommen wurden. Auf der einen Seite sollten die elektrischen Eigenschaften der ursprünglich nur zur Verstärkung der Duran®-Glasmatrix eingesetzten Siliciumcarbidfasern ausgenutzt werden, um mit deren Hilfe eine Schadensvorhersage des gesamten Verbundwerkstoffs zu bekommen. Auf der anderen Seite wurde durch eine gezielte Änderung des Verstärkungsmaterials versucht, ein lichtdurchlässiges faserverstärktes Glas zu erhalten. Beide Wege führten zu ersten Erfolgen.

Die untersuchten *SiC*-langfaserverstärkten Gläser sind in der Lage, gewisse Informationen über den Grad ihrer Schädigung aufgrund einer mechanischer Beanspruchung oder den Grad ihrer thermischen Belastung, in speziellen Fällen orts aufgelöst, in Form von am Bauteil abgreifbaren elektrischen Signalen zu geben. Hierfür werden keine zusätzlichen Sensorfasern benötigt, sondern die Verstärkungsfasern dienen aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit *gleichzeitig* als Sensoren für Materialschädigung oder Temperatur. Zunächst wurden Versuche an Modellkörpern unternommen, um den Leitungsmechanismus der Verbunde zu verstehen und die prinzipielle Möglichkeit des Erkennens von Materialschädigungen nachzuweisen. Dabei wurde festgestellt, dass die elektrischen Eigenschaften des Komposits nicht, wie zunächst erwartet, von den zur Verstärkung eingelagerten *SiC*-Fasern allein, sondern vorwiegend von einer turbostratischen Kohlenstoffschicht an der Faser/Matrix-Grenzfläche bestimmt werden. Während der Verbundkörperherstellung bildet sich im Fall einer Siliciumcarbidfaserverstärkung eine ca. 50 nm dünne Kohlenstoffschicht, die an der Grenze zur Glasmatrix graphitisiert ist (siehe auch 5.4) und in erster Linie für die guten mechanischen Eigenschaften der Verbunde verantwortlich ist. Gleichzeitig verbessert diese Kohlenstoffschicht auch die Leitfähigkeit der fertigen Komposite.

Heute ist es möglich, den Grad der mechanischen Beanspruchung kommerzieller unidirektional verstärkter *SiC*-Faser/Duran®-Glasverbunde während einer 3-Punkt-Biegung

in situ durch die Messung des elektrischen Probenwiderstandes parallel zur Verstärkungsrichtung zu verfolgen. Dabei kann zwischen Faserversagen und einer Schädigung an den Faser/Matrix-Grenzflächen unterschieden werden. Mithilfe einer weiteren Untersuchungsmethode, der Grauwertkorrelation, war es außerdem möglich, die Proben-schädigung in situ optisch zu verfolgen. So konnten wesentliche Versagensmechanismen erkannt und mit den Ergebnissen der elektrischen Messungen korreliert werden. Weiterführende Untersuchungen bestätigten, dass bei einer Biegebeanspruchung eines solchen *SiC*-Faser/Glasverbundes zunächst einzelne Kohlenstoffschichtbereiche an den Faser/Matrix-Grenzflächen zerstört werden - der Probenwiderstand erhöht sich - bevor sich der turbostratische Kohlenstoff aufgrund der zunehmenden Druckbelastung senkrecht zur Verstärkungsrichtung hin zu einer annähernd ideal einheitlich orientierten Kohlenstoffschicht ausrichtet (piezoresistiver Effekt), was zu einem Abfall des elektrischen Probenwiderstands führt. Erst mit dem eigentlichen Versagen der Verstärkungsfasern und dem damit einher gehenden Einsetzen des makroskopischen Bauteilversagens kommt es zu einem abrupten Wiederanstieg des elektrischen Widerstands.

Des Weiteren wurde durch eine geeignete Kontaktierung eine Ortsauflösung des Belastungszustandes erreicht. Dazu wurden Elektroden an ausgewählten Punkten der Probenoberfläche befestigt. So konnten die Widerstandsänderungen für bestimmte oberflächennahe Probenbereiche parallel zur Verstärkungsrichtung unabhängig voneinander gemessen werden. Damit besteht jetzt die Möglichkeit, die vorher nur durch die Grauwertkorrelation sichtbar gewordenen Schäden mittels elektrischer Messungen zu detektieren und zwischen einem druck- oder zugbelasteten Probenbereich zu unterscheiden. Diese Ergebnisse werden durch eine erst jüngst erschienene Veröffentlichung [Wan05] bekräftigt. Die Arbeitsgruppe um CHUNG führte vergleichbare Messungen an unidirektional kohlenstofffaserverstärktem Epoxidharz durch. Deren Aufbau zur Messung des elektrischen Widerstands ihrer Proben ähnelte der hier vorgestellten Messmethode zur Ortsauflösung des elektrischen Widerstands (vgl. Abb. 21 auf Seite 65). Sie maßen den elektrischen Widerstand oberflächennaher Bereiche und zusätzlich Widerstände schräg über die Querschnittsfläche zwischen nicht benachbarten Elektroden. Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Versuchen wurde die Belastung jedoch schlagartig über einen Fallgewichtsversuch aufgebracht und die elektrischen Widerstände wurden vor und nach, aber nicht während der Belastung aufgezeichnet. Dabei stellten sie fest, dass der „Oberflächenwiderstand“ sensibel auf Faserbrüche reagiert, während sich die Messung des elektrischen Widerstands über den Probenquerschnitt gut zur Erkennung von Delaminationen und im Probeninneren vorhandenen Schädigungen eignet, was genau die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Ergebnisse bestätigt. Zusätzlich empfehlen sie das Anbringen der Elektroden im 45° Winkel zur Verstärkungsrichtung. Im

direkten Vergleich mit dem herkömmlichen Puls-Echo-Verfahren als zerstörungsfreie Prüfmethode stellte die Arbeitsgruppe fest, dass gerade beim Erkennen sehr geringer Schädigungen die Widerstandsmessung sensibler reagiert!

Auf jeden Fall sollte es bei einem Bauteil aus *SiC*-faserverstärktem Glas *ohne* zusätzlichen Einbau einer Sensorkomponente, bei entsprechender Kontaktierung möglich sein, eine beginnende Schädigung aufgrund einer mechanischen Beanspruchung rechtzeitig zu erkennen, um das Auswechseln des Bauteils vornehmen zu können. In ähnlicher Art und Weise kann auch die Temperaturabhängigkeit des Probenwiderstands zur Temperaturerkennung ausgenutzt werden. Die Proben besitzen halbleitendes Verhalten und die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Temperatur verläuft bis ca. 300 °C linear. Mithilfe eines Modellprobekörpers, in den *SiC*-Faserbündel zweidimensional eingebaut wurden, konnte eine lokale Temperaturerhöhung orts aufgelöst detektiert werden. Unter Ausnutzung der linearen Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Proben temperatur sollte es nach einer entsprechenden Kalibrierung ebenso möglich sein, eine für die Probe schädliche Temperaturerhöhung über die Messung des elektrischen Widerstands rechtzeitig zu erkennen und davor zu warnen. Somit wäre im Fall der *SiC*-faserverstärkten Gläser das Prinzip einer Funktionalisierung und Selbstdiagnostik direkt umgesetzt.

Bei der Herstellung eines transluzenten faserverstärkten Glases wurden neben den für faserverstärkte Gläser üblichen Anforderungen zusätzliche Forderungen an die Ausgangsmaterialien gestellt, um einen lichtdurchlässigen aber auch schadenstoleranten Komposit zu erhalten. Als ideal wurde eine Faser-Matrixglas-Paarung angesehen, bei der beide Komponenten eine nach Möglichkeit identische Brechzahl und einen identischen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, die Faser aber dennoch eine größere mechanische Festigkeit besitzt und thermisch stabiler ist als das Matrixglas. Da allerdings ausschließlich kommerziell erhältliche Ausgangsmaterialien gefordert waren, musste ein Kompromiss geschlossen werden. So wurde mit thermisch sehr stabilen Quarzglasfasern gearbeitet, deren Brechungsindex zum erprobten Duran®-Glas passten. Dazu wurden verschiedene Faserbeschichtungen erprobt, die eine Rissumlenkung an der Faser/Matrix-Grenzfläche begünstigen bzw. im Idealfall ein Gleiten zwischen Fasern und Matrix ermöglichen sollten. Es wurde erwartet, dass diese Faserbeschichtungen aufgrund ihrer geringen Schichtdicke von 50 bis 75 nm einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Lichtstreuung besitzen und damit die optische Transluzenz der Verbundkörper nicht wesentlich beeinträchtigen.

Ein erster Erfolg wurde dadurch verzeichnet, dass es gelang, einen akzeptablen rissfreien Verbundwerkstoff herzustellen, auch wenn der Unterschied in der thermischen Ausdehnung von Faser und Matrix, wie in der Kombination belCoTex®-Fasern/Duran®-Glas,

mit $\Delta\alpha = 2,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ deutlich über dem allgemein empfohlenen Grenzwert von $\Delta\alpha = 1,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ liegt. Mit unbeschichteten Fasern konnten in jedem Fall transluzente Komposite gefertigt werden, deren Transmission im sichtbaren Licht im besten Fall 40 bis 50 % betrug und deren mechanische Eigenschaften besser oder vergleichbar denen des unverstärkten Matrixglases waren. Beachtenswert war hierbei vor allem die Erhöhung des E-Moduls der Verbunde gegenüber dem des unverstärkten Matrixglases, trotz des sehr geringen E-Moduls der Verstärkungsfasern. Als Grund für dieses Phänomen wurde eine Veränderung der Faserstruktur der ungeschützten belCoTex®-Fasern während der Verbundwerkstoffherstellung angenommen.

Auch der Einsatz mit Bornitrid beschichteter Fasern war erfolgreich. Die Bornitridbeschichtung verhinderte nicht nur unerwünschte Diffusionsprozesse zwischen Matrix und Fasern, sondern unterband auch ein vollständiges Einklemmen der Fasern durch die Matrix. Es konnten trotz der sehr großen Differenz in der thermischen Ausdehnung zwischen Fasern und Matrixglas und einem damit verbundenen Aufschumpfen der Matrix auf die Fasern klassische Verstärkungsmechanismen wie *debonding* und Faser *pull-out* beobachtet werden. Dennoch lagen die gemessenen Biegebruchfestigkeiten dieser Verbunde unter den erhofften Werten. Ein Grund dafür ist mit Sicherheit, dass der Fasergehalt der Proben mit 16 bis 33 Vol% noch unterhalb der für eine Faserverstärkung üblichen Menge lag. Aber auch der Einsatz hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften wenig optimierter Fasern verhinderte die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften gegenüber dem unverstärkten Duran®-Glas. Bezüglich der optischen Eigenschaften der mit BN-beschichteten Fasern hergestellten Komposite konnte der Einsatz einer unter oxidierenden Bedingungen arbeitenden Heißpresse die anfängliche Graufärbung der Komposite verhindern und so erheblich die optischen Eigenschaften dieser Verbunde verbessern. Sie erschienen bei einem Fasergehalt von 33 Vol% mit einer Transmission von bis zu 9 % noch lichtdurchlässig.

Nicht so erfolgreich hingegen war der Einsatz zweier oxidischer Faserbeschichtungen. Zwar konnten auch hiermit (TiO_2 -Beschichtung) transluzente Verbunde hergestellt werden, jedoch zeigten diese Verbunde ausschließlich sprödes Bruchverhalten und vermittelten den Eindruck, dass die eingelagerten Fasern eher dem Rissfortschritt dienen als ihn zu behindern. Ebenso schlug der Versuch fehl, die in ihren mechanischen Eigenschaften besseren Quartzel®-Fasern als Alternative zu den belCoTex®-Fasern einzusetzen und so die mechanische Festigkeit der Komposite zu verbessern. Die Biegebruchfestigkeiten der mit Quartzel®-Fasern hergestellten Verbunde lagen zum Teil noch unter den Werten, welche im Fall der mit belCoTex®-Fasern gefertigten Komposite gemessen wurden. Der Grund hierfür liegt vermutlich an der vorzugsweise im System Quartzel®-Fasern/Duran®-Glas an den Faser/Matrix-Grenzflächen statt-

findenden Glasentmischung und der damit verbundenen Bildung von Cristobalit. Diese führte im Fall der unbeschichteten Quartzel®-Fasern auch zur Faserdegradation, während eine Faserbeschichtung mit Bornitrid dieses verhinderte und eine Verbesserung der Bruchzähigkeit zur Folge hatte aber dennoch keine Festigkeitssteigerung herbeiführen konnte.

Während der Ausführung der hier vorgestellten Arbeiten zu transluzenten faserverstärkten Gläsern bearbeiteten auch andere Arbeitsgruppen Ähnliches. Eine Veröffentlichung [Boc03] berichtet über mit TiO_2 -beschichteten Fasern verstärktes Glas. Bei einem Fasergehalt von nur 10 Vol% wurde eine um 30 % gegenüber dem unverstärkten Glas verminderte Transmission ermittelt. Aufgrund des geringen Fasergehaltes sah man aber von einer Bestimmung der mechanischen Eigenschaften ab. Eine Arbeitsgruppe an der TU Ilmenau [Feh03], zu der im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Paketantrags eine enge Kooperation bestand, verwendete Nextel® 440-Fasern und eine den Fasern in ihrem Brechungsindex speziell angepasste Glasmatrix ($\Delta n = 0,0006$). Die Fasern wurden mit 30 nm TiO_2 und/oder mit 35 nm BN beschichtet. Bei Faservolumengehalten zwischen 5 und 15 % erhielten sie Verbunde, an denen sie Transmission von bis zu 40 % (5 Vol% BN-beschichtete Fasern), 45 % (10-15 Vol% TiO_2 -beschichtete Fasern) und 50 % (15 Vol% unbeschichtete Fasern) im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts ermittelten, was mit den hier vorgestellten Verbunden durchaus vergleichbar ist, vor allem wenn man den bei dieser Arbeitsgruppe wesentlich geringeren Faservolumengehalt der mit beschichteten Fasern hergestellten Verbunde und die speziell im Brechungsindex angepasste Glasmatrix bedenkt. Im vorliegenden Fall wurde bei einer Differenz der Brechungsindizes von $\Delta n = 0,009$ und einem Fasergehalt von 16 Vol% unbeschichteter belCoTex®-Fasern ebenfalls bis zu 50 % Transmission gemessen. In der Veröffentlichung wird auch über eine Festigkeits- und zähigkeitssteigernde Wirkung einer TiO_2 /BN-Doppelschicht berichtet. Verbunde, deren Fasern mit solch einer Doppelschicht versehen waren, zeigten im Fall unidirektional langfaserverstärkter Gläser eine deutliche Erhöhung der Bruchzähigkeit gegenüber einem mit unbeschichteten Fasern hergestellten Verbund. Es wurde davon ausgegangen, dass die „sekundäre Titandioxidschicht eine Schutzfunktion gegenüber der primären Bornitridschicht ausübt und so eine Schädigung der Primärschicht im Verlauf der Prozeßstufen vermieden wird“ [Feh03]. Vermutlich aber liegt aufgrund der Doppelschicht eine in das System induzierte Schwachstelle zwischen den beiden Beschichtungen vor, die das Wirken von Verstärkungsmechanismen erleichtert. Die Einführung einer solchen Doppelschicht wäre natürlich auch im Fall der hier untersuchten Faser/Matrix-Kombination denkbar und könnte zu einer weiteren Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beitragen. Auf jeden Fall müssen die vorgestellten Verbunde noch hin-

sichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften optimiert werden. Nichtsdestotrotz kann aber festgestellt werden, dass es trotz eines extrem großen Unterschieds in der thermischen Ausdehnung von Fasern und Matrixglas und eines erheblichen Unterschieds in den Brechungsindizes sowie einer zusätzlichen Faserbeschichtung möglich ist, rissfreie und transluzente Verbunde herzustellen, in denen Verstärkungsmechanismen wirken. Einem etablierten Werkstoffsystem konnte damit eine zusätzliche Funktionsmöglichkeit aufgezeigt werden.

12 Ausblick

Zum 40. Geburtstag der Zeitschrift „Journal of Materials Science“ berichtete ANTHONY KELLY [Kel06] jüngst über den aktuellen Stand und die historische Entwicklung der Verbundwerkstoffforschung. Er stellte fest, dass Verbundwerkstoffe heutzutage weitgehend akzeptiert und als „engineering concept“ anerkannt sind. Dabei bemerkte er, dass die Verbundidee bis heute aber hauptsächlich bei Konstruktionswerkstoffen benutzt wird und noch großes Potential in Richtung funktioneller Materialien bietet. So könnte man mithilfe von Kompositen verschiedene Kombinationen bestimmter Eigenschaften in einem Werkstoff vereinen, die so in einem monolithischen Material nicht zu finden sind. Es wäre also denkbar, sich gezielt einen Werkstoff mit erwünschten Eigenschaftskombinationen zu entwickeln. Gleichzeitig erwähnt er auch die Intergration von Sensormaterialien bei der Entwicklung neuer Verbundwerkstoffe. Für die Zukunft wünscht er sich einen komplett intelligenten Werkstoff, der seinen momentanen Zustand erkennt und wenn es notwendig sein sollte aktiv darauf reagieren kann. Für beide Entwicklungsrichtungen bietet die vorliegende Arbeit vielversprechende Ansätze.

Zum einen konnte gezeigt werden, dass siliciumcarbidfaserverstärkter Gläser, in denen sich die elektrischen Leitfähigkeiten von Fasern und Matrix um Größenordnungen unterscheiden, in der Lage sind, Informationen über ihren Schädigungsgrad aufgrund mechanischer Beanspruchung in Form von am Bauteil abgreifbaren elektrischen Signalen zu geben. So konnten Schädigungsverläufe während einer mechanischen Beanspruchung beobachtet und lokal aufgelöst werden. Ebenso war es möglich, den Einfluss einer thermischen Belastung auf das Bauteil beim Einsatz zweidimensionaler Fasergelege ortsaufgelöst wiederzugeben. Dabei wurden die Verstärkungsfasern und die diese Fasern umgebende Kohlenstoffschicht als Sensoren genutzt. Der Werkstoff konnte somit zusätzlich funktionalisiert werden. Des Weiteren konnten transluzente bis transparente glasfaserverstärkte Gläser gefertigt werden. Hierzu wurden unterschiedliche Quarzglasfasertypen und Faserbeschichtungen erprobt. Die besten optischen Eigenschaften, d. h. Transparenz wurde an mit unbeschichteten oder mit TiO_2 -beschichteten belCoTex®-Fasern ermittelt. Aber auch Verbunde, die mit BN -beschichteten Fasern gefertigt waren, erschienen zumindest transluzent. Durch den Einbau unbeschichteter und BN -beschichteter Fasern konnten auch die besten mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Beim Einsatz letzterer war auch das Wirken von Verstärkungsmechanismen zu beobachten. Obwohl die Herstellungsoptimierung hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften noch nicht abgeschlossen ist, wurde eine leichte Steigerung der Biegebruchfestigkeit und eine Erhöhung des E-Moduls gegenüber einem unverstärkten Glas gemessen. Somit stellt eine Faserverstärkung bei gleichzeitiger Erhaltung der Trans-

luzens des Matrixglases eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung eines bereits etablierten Werkstoffs dar.

Literatur

- [Baa95] BAAKLINI, G. Y.; BHATT, R. T. ET AL.: X-ray microtomography of ceramic and metal matrix composites. In: *Materials Evaluation* 53, Nr. 9, 1995, S. 1040–1044
- [Bei93] BEIER, W.: Endlofaserverstärkte Gläser und Glaskeramiken. In: *Ingenieur-Werkstoffe* 5, Nr. 9/10, 1993, S. 56–59
- [bel99] BELCHEM FIBER MATERIALS GMBH: *Datenblatt: Allgemeine Produktangaben*. Datenblatt, 1999
- [Blu94] BLUMENAUER, H. (Hg.): *Werkstoffprüfung*. Leipzig: Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, 6. Aufl., 1994, ISBN 3-342-00547-5
- [Boc03] BOCCACCINI, A. R.; ATIQ, S. und HELSCH, G.: Optomechanical glass matrix composites. In: *Composites Science and Technology* 63, Nr. 6, 2003, S. 779–783
- [Boc05a] BOCCACCINI, A. R.: Continuous fibre reinforced glass and glass-ceramic matrix composites. In: BANSAL, N. P. (Hg.), *Handbook of Ceramic Composites*, Boston, USA: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 461–484
- [Boc05b] BOCCACCINI, A. R.: Glass containing composite materials: Alternative reinforcement concepts. In: BANSAL, N. P. (Hg.), *Handbook of Ceramic Composites*, Boston, USA: Kluwer Academic Publishers, 2005, S. 511–532
- [Bon90] BONNEY, L. A. und COOPER, R. F.: Reaction-layer interfaces in SiC-fiber-reinforced glass-ceramics: A high resolution scanning transmission electron microscopy analysis. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73, Nr. 10, 1990, S. 2916–2921
- [Bou91] BOUILLON, E.; LANGLAIS, F. ET AL.: Conversion mechanisms of a polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material. In: *Journal of Materials Science* 26, Nr. 5, 1991, S. 1333–1345
- [Brü89] BRÜCKNER, R.: New fiber-reinforced composites with glass or glass ceramic matrices. In: ASSOCIATION OF NEW GLASS INDUSTRIES (Hg.), *The Second International Symposium on New Glass*, 1989, S. 75–83
- [Bre87] BRENNAN, J. J.: Interfacial chemistry and bonding in fiber reinforced glass and glass-ceramic matrix composites. In: PASK, J. A. (Hg.), *University Conference on Ceramics (22, 1986, Berkeley, Calif.) : Ceramic microstructures*

- '86 : role of interfaces*, New York: Plenum Pr., Bd. 21 von *Materials science research*, 1. Aufl., 1987, ISBN 0-306-42681-1, S. 387–399
- [Cah91] CAHN, R. W.; HAASEN, P. ET AL. (Hg.): *International Encyclopedia of Composites*, Weinheim: VCH, Bd. 5, Kap. Smart Structures. 1. Aufl., 1991, ISBN 3-527-26852-9, S. 155–168
- [Car94] CARBON, N.: *Produktinformation*. Techn. Ber., Nippon Carbon Co. Ltd., Japan, 1994
- [Car01] CARDARELLI, F.: *Materials Handbook. A Concise Desktop Reference*. London: Springer, 2. Aufl., 2001, ISBN 1-85233-043-0
- [Cha93] CHAWLA, K. K.; XU, Z. R. ET AL.: Interface engineering in some oxide/oxide composites. In: MIRAVETE, A. (Hg.), *Proceedings of the 9th International Conference on Composite Materials (ICCM/9), Madrid, Spain, July 12-16, 1993*, Abington: Woodhead, 1993, Bd. 2, S. 788–795
- [Cha98] CHAWLA, K. K.: *Composite materials. Science and Engineering*. New York: Springer, 2. Aufl., 1998, ISBN 0-387-98409-7
- [Che95] CHENG, S. J.; TIMM, D. C. ET AL.: Smart structural composites with monofilament, piezoelectric sensors. In: *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* 6, Nr. 3, 1995, S. 436–442
- [Chu92] CHULYA, A.; BAAKLINI, G. Y. und VARY, A.: In-situ monitoring of failure mechanism in brittle matrix composites using acoustic emission and x-ray film radiographic techniques. In: KARUIZAWA, J. (Hg.), *Proc. of the 5th Symp. on Nondestructive Characterization of Materials, May, 27-30, 1991 : Nondestructive Testing and Evaluation*, Gordon and Breach S.A., 1992, Bd. 8-9, S. 879–897
- [Chu98] CHUNG, D. D. L.: Self-monitoring structural materials. In: *Materials Science & Engineering Part R: Reports* R22, Nr. 2, 1998, S. 57–78
- [D'A98] D'ANS und LAX: *Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*, Bd. 3 von *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Berlin: Springer, 4. Aufl., 1998, ISBN 3-540-60035-3
- [Dee55a] DEEG, E. und DIETZEL, A.: Über die Ursache der anomalen mechanischen Eigenschaften der Glasfaser. In: *Glastechnische Berichte* 28, Nr. 6, 1955, S. 221–232

- [Dee55b] DEEG, E. und DIETZEL, A.: Über die Ursache der anomalen mechanischen Eigenschaften der Glasfaser. In: *Glastechnische Berichte: Glass Science Technology* 28, Nr. 6, 1955, S. 221–232
- [Del93] DELVERDIER, O.; MONTHIOUX, M. ET AL.: Thermal behavior of polymer-derived ceramics. I. Si-C and Si-C-O systems from both commercial and new polycarbosilane (PCS) precursors. In: *Journal of the European Ceramic Society* 12, Nr. 1, 1993, S. 27–41
- [Die98] DIETRICH, D.; STÖCKEL, S. und MARX, G.: XPS investigations on boron nitride fibre coatings prepared by chemical vapour deposition in comparison to their hydrolytic rate. In: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 361, Nr. 6-7, 1998, S. 653–655
- [Die00] DIETRICH, D. und MARX, G.: Comparison of specimen preparation methods for EM of coated hard fibres. In: *European Microscopy and Analysis* 67, Nr. 9, 2000, S. 15–16
- [DIN94] DIN V ENV 1007-4: *Keramische Verbundwerkstoffe - Faserverstärkungen. Teil 4: Bestimmung der Zugeigenschaften von Fasern bei Raumtemperatur*. Vornorm, 1994
- [Dre96] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. und EKLUND, R. C.: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, San Diego: Academic Press, Kap. 2. 1. Aufl., 1996, ISBN 0-12-221820-5, S. 15–59
- [Eic93] EICHLER, H.-J.; FLEISCHER, A. ET AL.: *Optik*, Bd. 3 von *Bergmann Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik*. Berlin: Walter de Gruyter, 9. Aufl., 1993, ISBN 3-11-012973-6
- [Fal92] FALBE, J. und REGITZ, M. (Hg.): *Römpp Chemie Lexikon*, Stuttgart: Thieme Verlag, Bd. 6. 9. Aufl., 1992, S. 5151
- [Fan97a] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Conductive SiC-fibre reinforced composites as a model of smart components. In: BAXTER, J.; COT, L. ET AL. (Hg.), *Extended Abstracts of the 5th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Versailles, France, June 22-26*, Zürich: Trans Tech, 1997, Bd. 3, S. 1902–1905
- [Fan97b] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Untersuchungen zum Versagensverhalten SiC-faserverstärkter Komposite durch elektrische Messungen. In:

- FRIEDRICH, K. (Hg.), *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Kaiserslautern, D, 17.-19. Sep, 1997*, Frankfurt: DGM Informationsgesellschaft, 1997, S. 247–251
- [Fan98a] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Conductive SiC-fibre reinforced composites as a model of “smart components,, In: *Journal of the European Ceramic Society* 18, Nr. 13, 1998, S. 1821–1825
- [Fan98b] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Correlation between mechanical and electrical properties on conductive SiC-fibre reinforced composites. In: *Frese-
nius Journal of the Analytical Chemistry* 361, Nr. 6-7, 1998, S. 574–576
- [Fan98c] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Smart SiC-fibre reinforced glasses. In: RÜSSEL, C. und VÖLKESCH, G. (Hg.), *Proceedings of the 6th International Otto Schott Colloquium*, Frankfurt (Main): Dt. Glastechn. Gesell., 1998, Bd. 1, S. 341–344
- [Fan99a] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Fibre reinforced composites - a model of smart components. In: VINCENZINI, P. (Hg.), *Advances in science and technology : Smart materials systems, Proceedings of Topical Symposium VIII of Forum on New Materials of the 9th CIMTEC-World Ceramic Congress and Forum on New Materials, Florenz, Italy, June 14-19, 1998*, Faenza: Techna, 1999, Bd. 25, S. 111–116
- [Fan99b] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: SiC-faserverstärkte Gläser als Multifunktionswerkstoffe. In: SCHULTE, K. und KAINER, K. U. (Hg.), *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Hamburg, D, 5.-7. Okt, 1999*, Weinheim: Wiley-VCH, 1999, S. 608–613
- [Fan99c] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: “Smart,, SiC-fibre reinforced glasses. In: IOM (Hg.), *Extended Abstracts of the 6th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Brighton, UK, June 20-24*, Cambridge: University Press, 1999, Bd. 2, S. 397–398
- [Fan01a] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Electrical properties and damage monitoring of SiC-fibre reinforced glasses. In: *Composites Science and Technology* 61, Nr. 6, 2001, S. 825–830
- [Fan01b] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: SiC-fibre reinforced glasses - electrical properties and their application. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21, Nr. 5, 2001, S. 649–657

- [Fan01c] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Translucent fibre reinforced glass. In: ARMANIOS, E.; MAI, Y.-W. ET AL. (Hg.), *Extended Abstracts of the 7th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Brugge, B, Sep 9-13*, Zürich: Trans Tech, 2001, Bd. 2, S. 1109–1112
- [Fan01d] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Untersuchungen zur Entwicklung transluzenter faserverstärkter Gläser. In: WIELAGE, B. und LEONHARDT, G. (Hg.), *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Chemnitz, D, 5.-7. Sep, 2001*, Weinheim: Wiley-VCH, 2001, S. 347–352
- [Fan02] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Quartz glass fibre reinforced glass - a translucent composite. In: *Glastechnische Berichte - Glass Science and Technology* 75C, Nr. 2, 2002, S. 121–126
- [Fan03] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Glasfaserverstärktes Glas - ein transluzenter Komposit. In: DEGISCHER, H.-P. (Hg.), *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Wien, A, 2.-4. Juli, 2003*, Weinheim: Wiley-VCH, 2003, S. 355–360
- [Fan05] FANKHÄNEL, B.; MÜLLER, E. ET AL.: Funktionale glasfaserverstärkte Gläser. In: SCHLIMMER, M. (Hg.), *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Kassel, D, 6.-8. April, 2005*, Frankfurt: DGM Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, 2005, S. 169–174
- [Feh03] FEHLING, P.; HÜLSENBERG, D. ET AL.: Transluzente oxidfaserverstärkte Glasmatrix-Verbundwerkstoffe. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 34, Nr. 7, 2003, S. 671–676
- [Fit92] FITZER, E.: Neue Entwicklungsrichtungen für Faserverbundwerkstoffe. In: RAINER GADOW (Hg.), *Handbuch der Hochleistungsverbundwerkstoffe für neue Systeme*, Essen: Vulkan, 1. Aufl., 1992, ISBN 3-8027-2163-2, S. 2–15
- [Fra05] FRAZAO, O.; RAMOS, C. A. ET AL.: Simultaneous measurement of pressure and temperature using single mode optical fibres embedded in a hybrid composite laminated. In: *Composites Science and Technology* 65, Nr. 11-12, 2005, S. 1756–1760
- [Fu97] FU, X.; MA, E. ET AL.: Self-monitoring in carbon fiber reinforced mortar by reactance measurement. In: *Cement and Concrete Research* 27, Nr. 6, 1997, S. 845–852

- [Ger94] GERHARDT, R.: Microstructural characterization of composites via electrical measurements. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 15, Nr. 9-10, 1994, S. 1174–1181
- [Gme68] GMELIN-INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND GRENZGEBIETE IN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN (Hg.): *Kohlenstoff*, Weinheim: Verlag Chemie GmbH, Bd. 14 von *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Kap. Teil B -Lieferung 2. 8. Aufl., 1968, S. 649–672
- [Gme74] GMELIN-INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND GRENZGEBIETE IN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN (Hg.): *Borverbindungen Teil 1*, Berlin: Springer, Bd. 13 von *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage*, Kap. 1. 8. Aufl., 1974, S. 33–41, 54–63
- [Gon95] GONCZY, S. T.; BUTLER, E. P. ET AL.: BlackglasTM-NicalonTM composites with CVD boron nitride fiber interface coatings. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 16, Nr. 5, 1995, S. 433–441
- [Gul90] GULDEN, T. D.; HAZLEBECK, D. A. ET AL.: Ceramic fiber coating by gas-phase and liquid-phase processing. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 11, Nr. 9-10, 1990, S. 1539–1553
- [Han97] HANSELKA, H.: Realization of smart structures by using fiber composite materials. In: *Smart Mechanical Systems-Adaptronics. Proc. of the Second Scientific Conf., Reprint Nr. 2, Otto-von-Guericke-Univ. Magdeburg 18th-19th March 1997*, 1997, S. 1–10
- [Hau90] HAUPTMANN, P.: *Sensoren: Prinzipien und Anwendung*. München: Carl Hanser, 1990, ISBN 3-446-16073-6
- [Hei95] HEINZ, J.; BEIER, W. ET AL.: Faserverstärkte Gläser - Herstellung, Eigenschaften, Anwendungen. In: BOSSERT, J.; CLAUSSEN, N. und NITSCHKE, R. (Hg.), *Verbundwerkstoffforschung*, Renningen: expert, 1. Aufl., 1995, S. 1–25
- [Her89] HERING, E.; MARTIN, R. und STOHRER, M.: *Physik für Ingenieure*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 3. Aufl., 1989, ISBN 3-18-400916-5
- [Her90] HERLICZEK, S. H.: *International Encyclopedia of Composites*, New York: VCH Publ., Bd. 3, Kap. Laminates, Glass. 1990, S. 17–24

- [Häh95] HÄHNEL, A.; PIPPEL, E. und WOLTERSDORF, J.: Nanostructure of interlayers in different Nicalon fibre/glass matrix composites and their effect on mechanical properties. In: *Journal of Microscopy* 177, Nr. 3, 1995, S. 264–271
- [Häh96] HÄHNEL, A.; PIPPEL, E. ET AL.: Formation and structure of reaction layers in SiC/glass and SiC/SiC composites. In: *Composites Part A: applied science and manufacturing* 27A, Nr. 9, 1996, S. 685–690
- [Hir97] HIROTSU, Y.; WAKOH, K. ET AL.: High-resolution TEM observation of β -SiC nano-crystallite evolution in Si-C-Ti-O fibers pyrolyzed from polytitanocarbosilane precursor. In: *Materials Transaction, JIM* 38, Nr. 1, 1997, S. 5–10
- [Iba96] IBA, H.; CHANG, T. und KAGAWA, Y.: Fabrication of optically transparent short-fiber-reinforced glass matrix composites. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79, Nr. 4, 1996, S. 881–884
- [Iba97] IBA, H.; CHANG, T. und KAGAWA, Y.: Optomechanical fiber-reinforced glass matrix composite: fabrication and properties. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 18, Nr. 3, 1997, S. 787–792
- [Iba98] IBA, H. und KAGAWA, Y.: Light transmittance of continuous fibre-reinforced composites: analysis, model experiment and parametric study. In: *Philosophical Magazine B* 78, Nr. 1, 1998, S. 37–52
- [Iba99] IBA, H.; NAGANUMA, T. ET AL.: Fabrication of transparent continuous oxynitride glass fiber-reinforced glass matrix composite. In: *Journal of Materials Science* 34, Nr. 23, 1999, S. 5701–5705
- [Iba02] IBA, H.; CHANG, T. und KAGAWA, Y.: Optically transparent continuous glass fibre-reinforced epoxy matrix composite: fabrication, optical and mechanical properties. In: *Composites Science and Technology* 62, Nr. 15, 2002, S. 2043–2052
- [Ill83] ILLIG, H.-J. (Hg.): *ABC Glas*. Leipzig: Grundstoffindustrie, 1. Aufl., 1983, ISBN 5417678
- [Ind93] INDUSTRIES, U.: *Produktinformation*. Techn. Ber., UBE Industries Ltd., Japan, 1993
- [Ish91] ISHIKAWA, T.: *Silicon Carbide Continuous Fiber (Nicalon)*, Bd. 2. London: Elsevier, 1. Aufl., 1991

- [Ish94] ISHIKAWA, T.: Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature. In: *Composites Science and Technology* 51, 1994, S. 135–144
- [Ish95] ISHIDA, A.; MIYAYAMA, M. ET AL.: Change of electrical resistance in electrically conductive ceramic composites under tension and compression load. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition* 103, Nr. 6, 1995, S. 569–573
- [Kag98] KAGAWA, Y.; IBA, H. ET AL.: Fabrication and optical/thermal properties of glass particle-epoxy optically transparent composites. In: *Acta Materialia* 46, Nr. 1, 1998, S. 265–271
- [Kan93] KANGUTKAR, P.; CHANG, T. ET AL.: Fabrication of optically transparent SiCaON fiber reinforced glass matrix composites. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 14, Nr. 9-10, 1993, S. 963–970
- [Kel06] KELLY, A.: Composite materials after seventy years. In: *Journal of Materials Science* 41, Nr. 3, 2006, S. 905–912
- [Kie96] KIESELSTEIN, E.; SEILER, B. ET AL.: Einsatz der Grauwerkorrelation zur Charakterisierung von Faserverbundwerkstoffen. In: DEUTSCHER VERBAND FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (Hg.), *Vorträge der Tagung Werkstoffprüfung 1996, Bad Nauheim, 5.-6. Dez. 1996*, Berlin: DVM, 1996, S. 549–560
- [Kie97] KIESELSTEIN, E.; SEILER, B. ET AL.: Einsatz der Grauwertkorrelation zur Charakterisierung von Faserverbundwerkstoffen. In: ZIEGLER, G.; CHERDRON, H. ET AL. (Hg.), *Werkstoff- und Verfahrenstechnik*, Frankfurt (Main): DGM Informationsgesellschaft, Bd. 6 von *Werkstoffwoche '96*, 1997, ISBN 3-88355-234-8, S. 715–720
- [Kim98] KIM, J.-K. und MAI, Y.-W.: *Engineered interfaced in fiber reinforced composites*. Amsterdam: Elsevier, 1. Aufl., 1998, ISBN 0-08-042695-6
- [Kru96] KRUSCHE, T. und MICHAELI, W.: Belastungsüberwachung von Faserverbundbauteilen mittels bauteilintegrierter Kohlenstoffaser-Sensoren. In: *27. Internationale AVK-Tagung, Tagungshandbuch, Baden-Baden, D, 1.-2. Okt., 1996*, 1996, S. 1–7

- [Kua05] KUANG, K. S. C.; CANTWELL, W. J. ET AL.: Damage monitoring in aluminum-foam sandwich structures based on thermoplastic fibre-metal laminates using Bragg gratings. In: *Composites Science and Technology* 65, Nr. 11-12, 2005, S. 1800–1807
- [LeC93] LECOUSTUMER, P.; MONTHIOUX, M. und OBERLIN, A.: Understanding Nicalon fibre. In: *Journal of the European Ceramic Society* 11, Nr. 2, 1993, S. 95–103
- [Leu00] LEUTBECHER, T. und HÜLSENBERG, D.: Oxide fiber reinforced glass: a challenge to new composites. In: *Advanced Engineering Materials* 2, Nr. 3, 2000, S. 93–99
- [Leu01] LEUTBECHER, T.: *Beitrag zur Entwicklung von oxidfaserverstärkten Gläsern*. Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 2001
- [Lew91] LEWIS, M. H. und MURTHY, V. S. R.: Microstructural characterisation of interfaces in fibre-reinforced ceramics. In: *Composites Science and Technology* 42, 1991, S. 221–249
- [Lip91] LIPOWITZ, J.: Polymer-derived ceramic fibers. In: *The American Ceramic Society Bulletin* 70, Nr. 12, 1991, S. 1888–1894
- [Liu96] LIU, H.-K.: Investigation on the pressure infiltration of sol-gel processed textile ceramic matrix composites. In: *Journal of Materials Science* 31, Nr. 19, 1996, S. 5093–5099
- [Mah89] MAHESHWARI, A.; CHAWLA, K. K. und MICHALSKE, T. A.: Behavior of interface in alumina/glass composite. In: *Materials Science & Engineering Part A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* A107, Nr. 1, 1989, S. 269–276
- [Mai98] MAILE, K.; UDOH, A. und WALZ, D.: Das Schädigungsverhalten von C/C-SiC. In: *Materialprüfung* 40, Nr. 6, 1998, S. 256–260
- [Mal88] MALLICK, P. K.: *Fiber-Reinforced Composites. Materials, Manufacturing, and Design*. New York: Marcel Dekker, INC., 1988, ISBN 0-8247-7796-4
- [Mar02] MARDARE, D. und RUSU, G. I.: The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films [rapid communication]. In: *Materials Letters* 56, Nr. 3, 2002, S. 210–214

- [Mei90] MEIER, B.; SPELMAN, D. und GRATHWOHL, G.: Microstructure, interfaces and mechanical properties of fibre reinforced glasses. In: *Fourth European Conference on Composite Materials*, 1990, S. 475–480
- [Mül03] MÜLLER, E. und FANKHÄNEL, B.: Fibre reinforced glasses with specific properties. In: *Glastechnische Berichte - Glass Science and Technology* 76C, Nr. 1, 2003, S. 2–7
- [Mül04] MÜLLER, E.; DITTRICH, R. und MORITZ, K.: Studies on a novel route to C/SiC. In: *Advanced Engineering Materials* 6, 2004, S. 568–572
- [Mon90] MONTHIOUX, M.; OBERLIN, A. und BOUILLON, E.: Relationship between microtexture and electrical properties during heat treatment of SiC fibre precursor. In: *Composites Science and Technology* 37, Nr. 1-3, 1990, S. 21–35
- [Mon96] MONTHIOUX, M. und DELVERDIER, O.: Thermal behavior of (organosilicon) polymer derived ceramics. V: Main facts and trends. In: *Journal of the European Ceramic Society* 16, Nr. 7, 1996, S. 721–737
- [Mor04] MORSCHER, G. N.; YUN, H. M. ET AL.: Effect of a boron nitride interphase that debonds between the interphase and the matrix in sic/sic composites. In: *Journal of the American Ceramic Society* 87, Nr. 1, 2004, S. 104–112
- [Mur90] MURTHY, V. S. R.; PHARAOH, M. W. und LEWIS, M. H.: Interface microstructure and matrix crystallisation in SiC-borosilicate (Pyrex) composites. In: *Materials Letters* 10, Nr. 4-5, 1990, S. 161–164
- [Nag99] NAGANUMA, T. und KAGAWA, Y.: Effect of particle size on light transmittance of glass particle dispersed epoxy matrix optical composites. In: *Acta Materialia* 47, Nr. 17, 1999, S. 4321–4327
- [Nar95] NARISAWA, M.; ITOI, Y. und OKAMURA, K.: Electrical resistivity of Si-Ti-C-O fibres after rapid heat treatment. In: *Journal of Materials Science* 30, Nr. 13, 1995, S. 3401–3406
- [Nas98] NASLAIN, R. R.: The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites. In: *Composites Part A: Applied science and manufacturing* 29A, Nr. 9-10, 1998, S. 1145–1155
- [Nef99] NEFT, J. F.; SCHWARZER, P. und SCHULTE, K.: Einflüsse durch Alterung und Konditionierung auf die mechanischen Eigenschaften endlos glasfaserverstärkter Thermoplaste. In: SCHULTE, K. und KAINER, K. U. (Hg.), *Verbund-*

werkstoffe und Werkstoffverbunde, Hamburg, D, 5.-7. Okt, 1999, Weinheim: Wiley-VCH, 1999, S. 18–23

- [Nes99] NESTLER, K.; WEISE, K. ET AL.: Schichtkombinationen aus C-, BN- und SiC-Abscheidungen auf Kohlenstoff- und keramischen Multifilamentsubstraten. In: SCHULTE, K. und KAINER, K. U. (Hg.), *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Hamburg, D, 5.-7. Okt, 1999*, Weinheim: Wiley-VCH, 1999, S. 429–435
- [Nic96] NICHOLSON, P. S.; SARKAR, P. und DATTA, S.: Producing ceramic laminate composites by EPD. In: *American Ceramic Society Bulletin* 75, Nr. 11, 1996, S. 48–51
- [Nöl98] NÖLDECHEN, A.: Kohlenstoff-Komposite sind Halbleiter. In: *Blick durch die Wirtschaft* 41, Nr. 47, 1998, S. 6
- [Oka89] OKANO, K.; KURISAKI, H. ET AL.: Effect of sintering time on electrical conductivity of sintered SiC. In: *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition* 97, Nr. 10, 1989, S. 1169–1174
- [Ols92] OLSON, J. R.; DAY, D. E. und STOFFER, J. O.: Fabrication and mechanical properties of an optically transparent glass fiber/polymer matrix composite. In: *Journal of Composite Materials* 26, Nr. 8, 1992, S. 1181–1192
- [Pfe95] PFEIFFER, T. und RÜMENAPP, S.: Integrierte Sensoren in Faserverbundwerkstoffen. In: *Materialprüfung* 37, Nr. 7-8, 1995, S. 281–284
- [Poh97] POHL, J.; MOOK, G. und HILBIG, A.: Zerstörungsfreie Prüfung adaptiver Werkstoffstrukturen. In: DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR ZERSTÖRUNGSFREIE PRÜFUNG E. V. (DGZFP) (Hg.), *Jahrestagung Zerstörungsfreie Materialprüfung. ZfP als Dienstleistung in einer veränderten Industriestruktur. Dresden, D, 5.-7. Mai 1997*, 1997, Bd. 1, S. 377–384
- [Pre86] PREWO, K. M.; BRENNAN, J. J. und LAYDEN, G. K.: Fiber reinforced glasses and glass-ceramics for high performance applications. In: *The American Ceramic Society Bulletin* 65, Nr. 2, 1986, S. 305–313
- [Raa06] RAAB, D.; PFEIFER, K. ET AL.: Mechanical properties of oxide-fiber reinforced glass matrix composites with BN or SnO_2 interfaces. In: *Materials Science & Engineering Part A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* A417, Nr. 1-2, 2006, S. 341–347

- [Ram95] RAMESCH, R. und HAMPSHIRE, S.: Glass and glass-ceramic matrix composites. In: *Silicates Industriels* 60, Nr. 11-12, 1995, S. 285–298
- [Rei95] REIMERS, W.; REUSCHEL, D. und BRUSCH, G.: Investigation of residual stress states in fibre reinforced ceramic composites. In: POURSAITIP, A. und STREET, K. (Hg.), *Proc. of the 10th International Conference on Composite Materials, Whistler, B.C., Canada, Aug 14-18, 1995*, Abington: Woodhead, 1995, Bd. 4, S. 657–664
- [Rou89] ROUBY, D.: Verbundwerkstoffe aus keramischen Fasern und keramischen Matrices. In: *Ceramic Forum International, Berichte der DKG* 66, Nr. 5/6, 1989, S. 208–216
- [Sai00] SAINT-GOBAIN QUARTZ: *QuartzelTM Fused Quartz Textiles*. Broschüre, 2000
- [Sak97] SAKAMOTO, A.: Trends in aircraft composite material technologies and outlook on smart composite structures. In: *New Technology Japan* 25, Nr. 9, 1997, S. 23–29
- [Sch88] SCHOLZE, H.: *Glas*. Berlin: Springer, 3. Aufl., 1988, ISBN 3-540-18977-7
- [Sch94] SCHNEIDER, R. und WOLTERSDORF, J.: The microchemistry of interfaces in fibre-reinforced ceramics and glasses. In: *Surface and Interface Analysis* 22, 1994, S. 263–266
- [Sch95] SCHULTE, K. und WITTICH, H.: The electrical response of strained and/or damaged polymer matrix-composites. In: POURSAITIP, A. und STREET, K. (Hg.), *Proc. of the 10th International Conference on Composite Materials, Whistler, B.C., Canada, Aug 14-18, 1995*, Abington: Woodhead, 1995, Bd. 5, S. 349–356
- [Sch01] SCHOTT GLAS: *Datenblatt-Glasnummer: 8330*. Datenblatt, 2001
- [Spa89] SPALLEK, M.; PANNHORST, W. ET AL.: Neue Hochtemperatur-Verbundwerkstoffe: faserverstärkte Gläser und Glaskeramiken. In: *VDI Berichte: Vorträge und Ansprache-Beiträge der VDI-Tagungen* 734, 1989, S. 245–252
- [Str96] STROCK, H. B.: Emerging smart materials systems. In: *The American Ceramic Society Bulletin* 75, Nr. 4, 1996, S. 71–76

- [Sun96] SUN, Y. und SINGH, R. N.: The fabrication of a toughened and transparent glass composite. In: BANSAL, N. P. und SINGH, J. P. (Hg.), *Ceramic Transactions: Advances in Ceramic-Matrix Composites III*, Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 1996, Bd. 74, S. 141–151
- [Sun00] SUN, Y. und SINGH, R. N.: A technique for the determination of interfacial properties from debond length measurement. In: *Journal of Materials Science* 35, Nr. 22, 2000, S. 5681–5690
- [Thi94] THIAGARAJAN, C.; STURLAND, I. ET AL.: Electrical potential techniques for damage sensing in composite structures. In: *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering* 2361, 1994, S. 128–131
- [Tho95] THOMAS, M. M.; GLOWASKY, R. A. ET AL.: Manufacturing of smart structures using fiber placement manufacturing process. In: SPIE (Hg.), *Ind. and Commercial Applications of Smart Structures Technol., Smart Structures and Materials 1995, San Diego, USA, March 2-3*, San Diego: Proc., 1995, Bd. 2447, S. 266–273
- [Tod95a] TODOROKI, A. und KOBAYASHI, H.: Application of electric potential method to smart composite structures for detecting delamination. In: POURSAITIP, A. und STREET, K. (Hg.), *Proc. of the 10th International Conference on Composite Materials, Whistler, B.C., Canada, Aug 14-18, 1995*, Abington: Woodhead, 1995, Bd. 5, S. 323–330
- [Tod95b] TODOROKI, A.; KOBAYASHI, H. und MATUURA, K.: Application of electrical potential method to smart composite structures for detecting delamination. In: *JSME International Journal, Serie A (Mechanics and Material Engineering)* 38, Nr. 4, 1995, S. 524–530
- [Tre96] TREDWAY, W. K.: HI NicalonTM SiC fiber reinforced glass and glass-ceramic matrix composites. In: *Ceramic Engineering and Science Proceedings* 17, Nr. 4, 1996, S. 291–298
- [Ube96] UBE INDUSTRIES, LTD.: *Quality Inspection Data Sheet*. Datenblatt, 1996
- [Vai92] VAIDYA, R. U.; FERNANDO, J. ET AL.: Effect of fiber coating on the mechanical properties of a Nextel-480-fiber-reinforced glass matrix composite. In: *Materials Science & Engineering Part A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* 150, Nr. 2, 1992, S. 161–169

- [Van98] VANSWIJGENHOVEN, E.; LAMBRINOU, K. ET AL.: Comparative study of the surface roughness of Nicalon and Tyranno silicon carbide fibres. In: *Composites Part A: Applied science and manufacturing* 29A, Nr. 11, 1998, S. 1417–1423
- [Ver05] VERIJENKO, B. und VERIJENKO, V.: A new structural health monitoring system for composite laminates. In: *Composite Structures* 71, Nr. 3-4, 2005, S. 315–319
- [Vil97] VILLALOBOS, G. R. und SPEYER, R. F.: Electrical resistance as a tool in determining the failure of fibres in a Nicalon-reinforced LAS glass-ceramic with Ta_2O_5 additions. In: *Journal of Materials Science* 32, Nr. 21, 1997, S. 5577–5581
- [Vog92] VOGEL, W.: *Glaschemie*. Berlin: Springer, 3. Aufl., 1992, ISBN 3-540-55171-9
- [Wal98] WALTER, M. E.: Response of fiber reinforced ceramic matrix composites through computational modeling of damage. In: *Materials Science & Engineering Part A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* A249, 1998, S. 14–21
- [Wan98] WANG, S.; SHUI, X. ET AL.: Early fatigue damage in carbon-fibre composites observed by electrical resistance measurement. In: *Journal of Materials Science* 33, Nr. 15, 1998, S. 3875–3884
- [Wan05] WANG, S.; CHUNG, D. D. L. und CHUNG, J. H.: Impact damage of carbon fiber polymer-matrix composites, studied by electrical resistance measurement. In: *Composites Part A: Applied science and manufacturing* 36A, Nr. 12, 2005, S. 1707–1715
- [Wei01] WEISE, K.; STÖCKEL, S. ET AL.: CVD-Abscheidung von Metalloxiden auf oxidischen Verstärkungsfasern. In: WIELAGE, B. und LEONHARDT, G. (Hg.), *Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde, Chemnitz, D, 5.-7. Sep, 2001*, Weinheim: Wiley-VCH, 2001, S. 359–364
- [Wen04] WEN, K. Y.; REICHERT, K. ET AL.: Interfacial thermal stability in bn-coated continuous Al_2O_3 fiber-reinforced nial composites. In: *Materials Science & Engineering Part A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* A387, Nr. 1-2, 2004, S. 33–39
- [Wes96] WESSEL, J. K.: Breaking tradition with ceramic composites. In: *Chemical Engineering* 103, Nr. 10, 1996, S. 80–82

- [Wit94] WITTICH, H.; SCHULTE, K. ET AL.: The measurement of electrical properties of CFRP for damage detection and strain recording. In: *ECCM-CTS : Composites Testing and Standardisation*, Abington: Woodhead, 1994, Bd. 2, S. 447–457
- [Wol92] WOLTERSDORF, J. und PIPPEL, E.: Keramische Werkstoffe: Mikrostruktur- und Grenzflächenanalyse als Voraussetzung zur Gefügeoptimierung, Teil V: Mikrostrukturlangfaserverstärkter Keramiken und Gläser. In: *Praktische Metallographie* 29, Nr. 8, 1992, S. 388–399
- [Xu96] XU, M. X.; LIU, W. G. ET AL.: Correlation of change in electrical resistance with strain of carbon fiber-reinforced plastic in tension. In: *Journal of Applied Polymer Science* 60, Nr. 10, 1996, S. 1595–1599
- [Yan05] YANO, H.; SUGIYAMA, J. ET AL.: Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibres. In: *Advanced Materials* 17, Nr. 2, 2005, S. 153–155